

(3)

## ELASTIC BLENDS COMPRISING CRYSTALLINE POLYMER AND CRYSTALLIZABLE POLYMERS OF PROPYLENE

Publication number: JP2002519497T

Publication date: 2002-07-02

Inventor:

Applicant:

Classification:

- international: **C08L23/10; C08L23/14; C08L23/16; C08L23/00;** (IPC1-7): C08L23/10; C08L23/16

- european: C08L23/10; C08L23/14A

Application number: JP20000558162T 19990629

Priority number(s): US19980108467 19980701; WO1999US14668  
19990629

Also published as:

 WO0001766 (A1)

 WO0001766 (A1)

 EP1098934 (A1)

 EP1098934 (A1)

 US6642316 (B1)

[more >>](#)

[Report a data error here](#)

Abstract not available for JP2002519497T

Abstract of corresponding document: **WO0001766**

Improved thermoplastic polymer blend compositions comprising an isotactic polypropylene component and an alpha-olefin and propylene copolymer component, said copolymer comprising crystallizable alpha-olefin sequences. In a preferred embodiment, improved thermoplastic polymer blends are provided comprising from 35 % to 85 % isotactic polypropylene and from 30 % to 70 % of an ethylene and propylene copolymer, wherein said copolymer comprises isotactically crystallizable propylene sequences and is predominantly propylene. The resultant blends manifest unexpected compatibility characteristics, increased tensile strength, and improved process characteristics, e.g., a single melting point.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号  
特表2002-519497  
(P2002-519497A)

(43)公表日 平成14年7月2日(2002.7.2)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
C 0 8 L 23/10  
23/16

識別記号

F I  
C 0 8 L 23/10  
23/16

マークコード\*(参考)  
4 J 0 0 2

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 62 頁)

(21)出願番号 特願2000-558162(P2000-558162)  
(86) (22)出願日 平成11年6月29日(1999.6.29)  
(85)翻訳文提出日 平成12年12月28日(2000.12.28)  
(86)国際出願番号 PCT/US99/14668  
(87)国際公開番号 WO00/01766  
(87)国際公開日 平成12年1月13日(2000.1.13)  
(31)優先権主張番号 09/108, 467  
(32)優先日 平成10年7月1日(1998.7.1)  
(33)優先権主張国 米国(US)  
(81)指定国 E P (AT, BE, CH, CY,  
DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,  
LU, MC, NL, PT, SE), AU, BR, CA,  
CN, JP, KR, MX, RU

(71)出願人 エクソンモービル・ケミカル・パテンツ・  
インク  
アメリカ合衆国、テキサス州 77520-  
5200、ベイタウン、ベイウェイ・ドライブ  
5200  
(72)発明者 ダッタ、サディン  
アメリカ合衆国、テキサス州 77019、ヒ  
ューストン、ドリスコール・ストリート  
2203  
(72)発明者 コーゼウイズ、チャールズ・シー  
アメリカ合衆国、テキサス州 77401、ベ  
レア、ウェルフォード・ドライブ 4810  
(74)代理人 弁理士 山崎 行造(外3名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 結晶性プロピレンポリマーと結晶化可能プロピレンポリマーとを含んでなる弾性ブレンド

(57)【要約】

アイソタクチックポリプロピレン成分及び $\alpha$ -オレフィン及びプロピレンコポリマー成分を含む改良された熱可塑性ポリマーブレンド組成物であって、前記コポリマーは、結晶可能な $\alpha$ -オレフィン配列を有する。好ましい態様においては、改良された熱可塑性ポリマーブレンドは、35%乃至85%のアイソタクチックポリプロピレン及び30%乃至70%のエチレン及びプロピレンのコポリマーを含んで提供され、ここにおいて、前記コポリマーは、アイソタクチックに結晶可能なポリプロピレン配列を含み、そして主にプロピレンである。得られるブレンドは、予想し得ない相溶性特性、増大した引張強さ、及び、例えば、単一の融点のような改良された加工特性を表す。

【特許請求の範囲】

- 【請求項1】 結晶可能ポリマー成分の連続相に分散した結晶性ポリマー成分相を含んでなる非架橋ブレンド組成物であつて、
- (a) 前記結晶性ポリマー成分が $3\text{ }\mu\text{m}\times 3\text{ }\mu\text{m}\times 100\text{ }\mu\text{m}$ 未満の大きさの相で分散し、
  - (b) 前記ブレンド組成物が65重量%より多いプロピレンを含み、
  - (c) 前記ブレンドが1%より多いが40%未満である結晶性第一ポリマー成分と、残り部分の結晶可能第二ポリマー成分を含み、このような結晶度は立体規則プロピレンによるものであり、
  - (d) 第一及び第二ポリマー成分共に同様なタクチシティ(立体規則度)の立体規則プロピレンを含み、
  - (e) 前記ブレンドは650%より大きい引張伸びを有する、前記非架橋ブレンド組成物。

【請求項2】 第一ポリマー成分と第二ポリマー成分との中間にある融点及び融解熱を有する追加的第二ポリマー組成物が加えられ、前記追加的第二ポリマー成分は第一及び第二ポリマー成分と同様なタクチシティの立体規則ポリプロピレンを含んでなる、請求項1記載の組成物。

【請求項3】 第一ポリマー成分がアイソタクチックポリプロピレンホモポリマーか、又は、プロピレンと、C<sub>2</sub>及びC<sub>4</sub>—C<sub>20</sub> α-オレフィンからなる群から選択されるコモノマーとのコポリマーである、請求項1又は請求項2記載の組成物。

【請求項4】 第一ポリマー成分がDSCによって115℃以上の融点を有し、第二ポリマー成分がDSCによって約30℃乃至約100℃の間の融点を有する、請求項1乃至3のいずれかの1請求項に記載の組成物。

【請求項5】 第二ポリマー成分が6重量%乃至35重量%のエチレンを含み、75J/g未満の融解熱を有し、約2.0乃至約3.2の分子量分布を有し、溶液重合法で調製される、請求項1乃至4のいずれかの1請求項に記載の組成物。

【請求項6】 プロセス油をさらに含む、請求項1乃至5のいずれかの1請

求項に記載の組成物。

【請求項7】 前記ブレンドのガラス転移温度が第二ポリマー成分のガラス転移温度より低い、請求項1乃至6のいずれかの1請求項に記載の組成物。

【請求項8】 200%伸長からの残留伸びが $0.02M + 5$ であって、ここでMは $\text{lbs/inch}^2$ で表した500%弾性率である、請求項1乃至7のいずれかの1請求項に記載の組成物。

【請求項9】  $\text{kpsi.in/in}$ で表して $0.013M - 1.3$ 以下の曲げ弾性率を有し、ここでMは $\text{lbs/inch}^2$ で表した500%弾性率である、請求項1乃至8のいずれかの1請求項に記載の組成物。

【請求項10】 前記組成物がエージング、架橋、又は延伸の一つ以上によって改質される、請求項1乃至9のいずれかの1請求項に記載の組成物。

【請求項11】 請求項10の組成物を含んでなる製造品。

**【発明の詳細な説明】****【0001】****発明の分野**

本発明は結晶度の異なる少なくとも二種類の熱可塑性成分のブレンドに関するものである。上記ブレンドは組成及び結晶度が異なる明確に相分離した複数領域を有する不均質な形態を有する。上記の形態を有する生成ブレンドはブレンドされていないそれら個々の成分に比較して、機械的歪回復度の劇的改善を示す。本発明は上記ブレンドのフレキシビリティの改善にも関係する。上記ブレンド成分の相対的量又は結晶度の変化又は上記ブレンドの形態の変化は、上記ブレンドの回復度及びフレキシビリティに影響を与える。

**【0002】**

回復度を有するように設計された本発明のブレンド類は、より大きい結晶度の分散相と、より小さい結晶度の連続相とを含む。分散相の個々のドメインの大きさは非常に小さく、分散相の最小長さは  $5 \mu\text{m}$  未満である。分散相のこの相の大きさは架橋せずに処理している間も維持される。フレキシビリティのために設計される本発明のブレンドはわずかに広い形態の巾を有する。というのは、比較的大きい結晶度の成分及び比較的小さい結晶度の成分が共連続性でもあり得るからである。どちらの場合も上記ブレンドの成分類は、この微細な形態を実現かつ保持するために相容化剤の添加を必要としない程、相容性もある。さらにこの発明は上記ブレンドのエージング及びこれらブレンドから形成される製品の機械的延伸によって、上記ブレンドの機械的歪回復度を改善することを記載している。

**【0003】**

上記成分の一つは主として立体特異的ポリプロピレン、より好ましくはアイソタクチックポリプロピレンを含むポリマーである。これはより大きい結晶度を有する成分である。第二の成分はプロピレンと  $C_2$ 、 $C_4 - C_{20}$   $\alpha$ -オレフィン、好ましくはエチレンとのコポリマーである。これはより小さい結晶度を有する成分である。このコポリマーではプロピレンは実質的に立体特異的に重合する。上記コポリマーは好ましくはメタロセン触媒を用いる重合の結果として実質的に均一な組成分布を有する。前記第二成分がエチレンプロピレンコポリマー、例え

ばエチレンプロピレン半結晶質エラストマーであるのが最も好ましい。

### 【0004】

#### 発明の背景

当業者には、良好な引張強度を有すると同時に適切な機械的回復度（弾性回復）及びフレキシビリティ（低い曲げ弾性率）を有する立体特異的ポリプロピレン成分を含むポリマーブレンドが必要である。本発明は、立体規則ポリプロピレン成分、特にアイソタクチックポリプロピレンを有するブレンド類の前記特性の改善を目的とする。これは立体規則ポリプロピレン成分及び、ポリプロピレンとC<sub>2</sub>、C<sub>4</sub>—C<sub>20</sub> α-オレフィンとのコポリマーをブレンドすることによって達せられる。このコポリマーはアイソタクチックポリプロピレンよりは結晶度が小さい。上記コポリマーにおいて、プロピレンは実質的に立体特異的に重合する。上記コポリマーがエチレンプロピレンコポリマー、例えばエチレンプロピレン熱可塑性エラストマーであるのが最も好ましい。上記コポリマーは好ましくはメタロセン触媒による重合の結果として実質的に均一な組成物分布を有するのが好ましい。組成物分布は、ポリマーの組成における分子間又は分子内の統計的有意な差を示すコポリマー類の特性である。組成物分布の測定法は後記する。

### 【0005】

アイソタクチックポリプロピレンとエチレンプロピレンゴムとのブレンドは当業者には公知である。しかし伝統的チーグラーナッタ触媒類は、組成分布が一様であると同時に、実質的に立体特異的なプロピレン残基を有し、エチレンが35重量%未満であるエチレンプロピレン熱可塑性エラストマーを製造することはできない。

### 【0006】

フリツ (Fritz) らの米国特許第3,882,197号は立体規則プロピレン/α-オレフィンコポリマー類、立体規則プロピレン、及びエチレンコポリマーゴムのブレンド類を記載している。E I デュポン(Du Pont)に譲渡されたシャー (Chi-Kai Shih) の米国特許第3,888,949号は、アイソタクチックポリプロピレン、及びプロピレンと炭素原子6—20個を含むα-オレフィンとのコポリマー類を含む、ブレンド組成物類の合成を記載している。これらは上記コポリマー又はアイソタ

クチックプロピレンのどちらよりも改善された伸び及び引張強度を有する。プロピレンと $\alpha$ -オレフィンとのコポリマー類については、 $\alpha$ -オレフィンがヘキセン、オクテン又はドデセンの際の記載がある。しかし上記コポリマーは不均質チタン触媒を用いて作られ、その結果一様でない組成物分布及び広い分子量分布を有するコポリマー類が生成する。一様でない分子内組成分布は米国特許第3,888,949号において、ポリマーを説明するための用語「ブロック」の使用によって明らかである。上記特許ではコポリマーは「異なる $\alpha$ -オレフィン含有量の配列」を有すると記載されている。上記の発明の範囲では用語「配列」は重合中に形成される化学物質によって連結する多数のオレフィンモノマー残基を説明している。

#### 【0007】

米国特許第4,461,872号においてスー (A.C.L.Su) は、米国特許第3,888,949号に記載されたブレンド類の特性を、統計的に有意な分子間及び分子内の組成の差を有するコポリマー類を形成することが期待される別の不均質触媒系を用いることによって改良した。

#### 【0008】

雑誌「高分子」(the journal Macromolecules)、1989、22巻、3851-3866頁の連続する2つの報告において、E.I.デュポンのコレット (J.W. Collette) は、所望の引張伸び特性を有する、アイソタクチックポリプロピレンと部分的アタクチックポリプロピレンとのブレンドを記載した。しかし、部分的アタクチックプロピレンは第一報の図8に示されるように広い分子量分布を有する。部分的アタクチックポリプロピレンも又、種々の溶媒への溶解度の差によって示されるようにプロピレン単位のタクチシティ(立体規則度)レベルの異なる数種の画分からなる。これは、異なる溶媒で抽出することによって分離され、均質な溶解特性を有する個々の成分を与える上記ブレンドのそれぞれの物理的分解によって証明される。これは上記の報告の表IVに示される。

#### 【0009】

より最近になって、数人の著者は、ゴム状弾性を有する部分的アタクチック、部分的アイソタクチックなポリプロピレンのより精細な構造の生成を示した。こ

これらの成分において各分子は、アイソタクチックで、したがって結晶化可能である部分からなり、一方同じポリプロピレン分子の他の部分はアタクチックでしたがって非晶質であると考えられる。その分子の異なる部分に異なるレベルのアイソタクチシティを含むこれらのプロピレンホモポリマーの例は、米国特許第5,594,080号、Journal American Chemical Society (1995)、117巻、11586頁の論文、及び Journal American Chemical Society (1997)、119巻、3635頁の論文にウェイマウス (R.Waymouth) が、そしてJournal American Chemical Society (1991)、113巻、8569-8570頁の論文にチエン (J.Chien) が報告しており；雑誌「高分子」(1995) 28巻、3771-3778頁の論文にコリンズ (S.Collins) が記載している。これらの論文は特殊なポリマーを報告しているが、アイソタクチックポリプロピレンのようより結晶性であるポリマーとのブレンドは記載していない。

### 【0010】

コントス (E.G.Kontos) は、米国特許第3,853,969号及び第3,378,606号において、アイソタクチックポリプロピレンと、エチレンやヘキセンを含むプロピレンと炭素原子2乃至12個を有するその他のオレフィンとの「ステレオブロック」コポリマー類とのその場(インシトウ) (in situ) ブレンドの形成を開示している。この発明のコポリマー類は必然的に分子間及び分子内組成分布が不均質である。これは、異なる組成のモノマー混合物を連続して注入し、類似しているが異なる組成の重合部分を合成することを含む、これらのポリマーの合成方法等によって証明される。さらに、これらの特許の図1は、本発明の説明の言葉においては分子内又は分子間組成差である「ステレオブロック」特性が、上記ブレンドの引張り及び伸び特性の利点には必須であることを示す。その上、これらの組成物の全ては、種々の応用に際しての所望の特性の必ずしも全てには適合せず、及び／又は所望の結果を得るためにコストのかかる煩わしいプロセスを含む。

### 【0011】

ハーキュリー (Hercules) に譲渡された米国特許第3,262,992号において、ホルツァー (R.Holzer) 及びメナート (K.Mehnert) は同様な結果を予想している。ここにおいて、エチレンとプロピレンとのステレオブロックコポリマーをアイ

ソタクチックポリプロピレンに添加すると、そのブレンドの機械的特性がアイソタクチックポリプロピレンのみの場合と比較して改善されることを開示している。しかし、これらの利点はエチレン及びプロピレンのステレオブロックコポリマー一類でのみ記載されている。これらのコポリマーは反応器内のモノマー濃度を時間と共に変化させることによって合成する。これは実施例1及び2に示される。上記ポリマーのステレオブロック特性は分子の説明においてグラフにより示され（第2欄、65行）、望ましくないランダムコポリマーと対比される（第2欄、60行）。これらのポリマーにおけるステレオブロック特性の存在はこれらのポリマーの高融点及び雰囲気温度における炭化水素への低溶解度によって示される。

### 【0012】

熱安定性、耐熱性、耐光性であり、概して熱可塑性エラストマー（TPE）用途に適する、好都合な加工性を有するポリオレフィンブレンド組成物が必要である。本発明者は、結晶性プロピレンポリマー（以後、「第一ポリマー成分、（FPC）」という）及び結晶化可能プロピレン $\alpha$ -オレフィンコポリマーポリマー（以後、「第二ポリマー成分（SPC）」という）をブレンドすることによって、好都合な加工性が得られ、一方では、低下された曲げ弾性率及び高められた引張強度、伸び、回復性及び全体的韌性がさらに提供されることを見いだした。以後、本明細書において SPC2 と記されるもう一つの結晶化可能プロピレン $\alpha$ -オレフィンコポリマーである第三の重合成分（これは FPC と SPC の間の結晶度を有する）を添加することも可能である。SPC2 も狭い組成物分布を有し、メタロセン触媒で製造される。SPC2 の添加は、よりすぐれた形態に導き、FPC と SPC とのブレンドの諸特性を改善する。

### 【0013】

本明細書で FPC に関して用いる語「結晶性」は、高度の分子間及び分子内規則性を有し、110°Cより高い温度、好ましくは115°Cより高い温度、及びより好ましくは130°Cより高い温度で溶融し、DSC 分析によって測定して好ましくは最低 75 J/g の融解熱を有するポリマー類を特徴づける。本明細書で SPC に関して用いる語「結晶化可能」とは、非歪状態(undeforrmmed state)では

主として非晶質であるが、伸張又はアニーリングで結晶化することができるポリマー類を説明する。結晶化はFPCのような結晶性ポリマーの存在によって開始することもできる。これらのポリマーは105°C未満の融点、好ましくは100°C未満の融点を有し、DSCで測定して75J/g未満の融解熱を有するのが好ましい。SPC2は非歪状態で実質的に結晶性であるポリマーを指す。FPCのような結晶性ポリマーの存在下でそれ以上の結晶化も起きるかも知れない。これらのポリマーは115°C未満、好ましくは100°C未満の融点を有し、DSCで測定して好ましくは75J/g未満の融解熱を有する。

#### 【0014】

##### 発明の概要

本発明は主として結晶性立体規則ポリプロピレンであるFPC、及びC<sub>2</sub>、C<sub>4</sub>—C<sub>20</sub> α—オレフィン（好ましくはエチレン）とプロピレンとの結晶化可能コポリマーであるSPCをブレンドすることによって形成されるヘテロ相の形態を有するブレンドに関する。上記ブレンドの任意の成分類としてはSPC2、C<sub>2</sub>、C<sub>4</sub>—C<sub>20</sub> α—オレフィン（好ましくはエチレン）の結晶化可能コポリマー、及びプロセス油がある。その他の任意の成分は充填剤類、着色料、抗酸化剤、核剤及び流動性改良剤である。

#### 【0015】

FPCは110°Cより高い温度、好ましくは115°Cより高い温度、及びより好ましくは130°Cより高い温度で溶融し、DSC分析によって測定して好ましくは最低75J/gの融解熱を有する。結晶性ポリプロピレンはホモポリマーか、又はその他のα—オレフィンとのコポリマーである。FPCはインパクトコポリマー（impact copolymer）又は反応器コポリマー（reactor copolymer）と呼ばれる一般に入手できるアイソタクチックポリプロピレン組成物を含んでなることもできる。しかしFPCとの同一性におけるこれらの変形物は、上記FPCが上記の結晶度及び融点の限度内にある範囲でのみ上記ブレンドに容認できる。FPCは、通常アイソタクチックポリプロピレンに添加されて諸特性を改良又は保持する流動性改良剤、核剤及び抗酸化剤などの添加剤も含むことができる。これらポリマー類の全てをFPCという。

## 【0016】

S P C 及び S P C 2 は、使用する場合、結晶化には十分な長い立体規則プロピレン配列を有する。S P C は 105°C 未満又は好ましくは 100°C 未満の融点を有し、好ましくは 75 J/g 未満の融解熱を有する。S P C 2 は 115°C 未満、又は 100°C 未満の融点を有し、そして好ましくは 75 J/g 未満の融解熱を有する。S P C 及び S P C 2 のこれらの立体規則プロピレン配列は、第一ポリマーにおけるプロピレンの立体規則性に実質的に合わなければならぬ。例えば、F P C が主としてアイソタクチックポリプロピレンである場合、S P C、そして使用するならば S P C 2 も、アイソタクチックプロピレン配列を有するコポリマーである。F P C が主としてシンジオタクチック配列を有するコポリマーであるならば、S P C、及び、使用する場合、S P C 2 はシンジオタクチック配列を有するコポリマーである。そのため、S P C 及び S P C 2 は、F P C に対して、同様な、好ましくは実質的に同一のタクチシティ（立体規則度）を有する。立体規則度のこのような一致は、成分類の相容性を高め、そしてポリマーブレンド組成物中の種々の結晶度を有するポリマー類の領域の界面における接着性を改善すると考えられる。さらに、良い相容性は S P C のためのコポリマー組成物の狭い範囲においてのみ得られる。コポリマー内の分子間及び分子内組成分布が狭いのが好ましい。S P C 及び使用する場合は S P C 2 の上記の特性はキラルなメタロセン触媒による重合によって得るのが好ましい。

## 【0017】

好ましい実施態様の一つでは、アイソタクチックポリプロピレン (F P C) と、4重量%乃至35重量%エチレンを有する (F P C との相容性を確実に高くするため) エチレンプロピレンコポリマー類 (S P C) とをブレンドする。F P C も S P C も結晶化するのに十分に長いアイソタクチックプロピレン配列を有する。本発明によるアイソタクチックポリプロピレンとエチレンプロピレンコポリマー類との生成したブレンドは、先行技術のエチレンプロピレンゴムとのアイソタクチックポリプロピレンブレンドに比し改良された特性を有する。

## 【0018】

好ましいブレンドは 1 重量% 乃至 95 重量% の F P C、及び 65 重量% より多

いプロピレン、好ましくは80重量%より多いプロピレンを有するS P Cを含む。

。

### 【0019】

もう一つの実施態様によると、本発明の熱可塑性ポリマーブレンド組成物はF P C及びS P Cを、添加したプロセス油と共に含む。F P Cはアイソタクチックポリプロピレン、上記の反応器コポリマー又はインパクトコポリマーを含み、そしてブレンド総重量の1%乃至95%、及びより好ましくは2%乃至70%の量で存在する。ポリマー組成物の残部はプロセス油とS P C及び使用する場合はS P C 2の混合物からなる。

### 【0020】

S P Cは、D S Cによる融点が0°C乃至105°C、好ましくは20°C乃至90°Cの範囲、より好ましくは25°C乃至70°Cの範囲で、平均プロピレン含有量が少なくとも65重量%、より好ましくは少なくとも80重量%である、エチレンとプロピレンとのランダムコポリマーである。この融点は結晶化可能プロピレン配列、好ましくはアイソタクチックポリプロピレンの結晶化可能プロピレン配列による。F P C中の全て又は実質的に全てのプロピレン配列がアイソタクチックである場合、S P Cは、本質的に又は実質的にアイソタクチックであるポリプロピレンを形成する重合触媒で合成される。上記S P Cはエチレン及びプロピレンの鎖に沿った分布が統計的にランダムである。エチレン及びプロピレン配列の分布のランダム性の定量的評価は、第二ポリマー成分の実験的に測定した反応性比を考慮することによって、又は<sup>13</sup>C NMRによって得ることができる。これは「高分子」(1982)、1150-1152頁のカクゴ(H.Kakugo)、ナイトウ(Y.Naito)、ミズナマ(K.Mizunama)及びミヤタケ(T.Miyatake)による論文に記載された方法による。S P Cは、エチレンとプロピレンに加え、単一の統計様式のみを可能にする単座(single sited)メタロセン触媒を用い、S P Cの全重合鎖を成長させる均質な重合環境をもたらす、十分に混合された、連続供給攪拌タンク反応器中で重合させることによって合成される。

### 【0021】

本発明のブレンド組成物のF P CのS P Cに対する比は、重量で1:9.9乃至

95:5の範囲内、より好ましくは重量で2:98乃至70:30の範囲内で変化することができる。

#### 【0022】

本発明のもう一つの実施態様によると、第二ポリマー成分は少量の非共役ジエンを含み、第一ポリマー成分と第二ポリマー成分とのブレンドの加硫及びその他の化学的修飾を促進する。ジエン量は好ましくは10重量%未満、及び好ましくは5重量%未満である。上記ジエンは、エチレンプロピレンゴムの加硫のために用いられるものからなる群から選択され、好ましくはエチリデンノルボルネン、ビニルノルボルネン及びジシクロペンタジエンである。

#### 【0023】

S P C 2は、使用する場合、上記の S P C と同じ特性を有する。S P C 2はF P C と S P C との中間の結晶度及び組成を有する。S P C 2がエチレンとプロピレンとのコポリマーである好ましい例においては、F P C がプロピレンのホモポリマーである。S P C 2はF P C 及び S P C の場合と同じタイプのプロピレン結晶度を有し、F P C と S P C との間のエチレン含有量を有する。上記ブレンドへのS P C 2の添加は、S P C 2を全く含まない同様な組成のブレンドに比較して、ブレンド中の諸相の分散を改良する。ブレンド中のS P C 及びS P C 2の相対的量は95:5と10:90の間に変動し得る。S P C とS P C 2の合計に対するF P C の比は重量で1:99乃至95:5の範囲、より好ましくは2:98乃至70:30の範囲で変わることができる。

#### 【0024】

さらにまたもう一つの実施例によると、本発明は熱可塑性ポリマーブレンド組成物の製法に関する。本発明の製造方法は下記を含む：(a) プロピレン、又はプロピレンとC<sub>2</sub>又はC<sub>4</sub>—C<sub>20</sub>α-オレフィン類から選択される一種類以上のモノマーとの混合物を、重合触媒の存在下で重合し、ここにおいて最低90重量%の重合プロピレンを含む実質的にアイソタクチックなプロピレンポリマーを得る；(b) エチレンとプロピレンとの混合物をキラルなメタロセン触媒の存在下で重合し、ここにおいて35重量%までのエチレン、好ましくは20重量%までのエチレンを含み、アイソタクチックな結晶化可能プロピレン配列を含むエチ

レンとプロピレンとのコポリマーを得；(c) 段階(a)のプロピレンポリマーを段階(b)のコポリマーとブレンドすることによって、ブレンドを生成する。

#### 【0025】

本発明は、異なる結晶度のドメインからなる不均質相の形態を有する、成分FPC、SPC及びSPC2のブレンドの生成に関する。弾性回復の改善に関するブレンド類はより低い結晶度の連続相及びより高い結晶度の分散相を有する。分散相のドメインは小さく、平均最小軸が $5\text{ }\mu\text{m}$ 未満である。分散相のより大きい軸は $100\text{ }\mu\text{m}$ にもなる。上記分散相は、ポリマー類の熱力学的混合により、FPCと若干量のSPC2及びSPCとの結晶性混合物からなる。連続相は、分散相には含まれない、ポリマーの残部からなる。低い曲げ弾性率を目的とするブレンド類は、追加により小さい及びより大きい結晶度の連続相を有する不均質相の形態を有することができる。

#### 【0026】

アイソタクチックポリプロピレン、及びプロピレンとエチレンとのコポリマーの単相ブレンドからなる一般に入手できるプロピレン反応器コポリマー類は本発明の範囲には含まれない。なぜならばそれらは目立った分散相又は連続相をもたない単相だからである。結晶性ポリマーが連続相であるヘテロ相形態を有する、本発明のFPC及びSPCの組み合わせによって作られるポリプロピレンブレンドは本発明から除外される。

#### 【0027】

本発明の利点としてはブレンドの弾性回復及び曲げ弾性率の改善が含まれる。これらの改善はブレンドの500%引張弾性率の関数として最も明らかである。歴史的に、先行技術の幾つかの例は上記ブレンドの上記改善を倍加することができたが、それは非常に低い500%引張弾性率を有する組成物に限られていた。

#### 【0028】

##### 本発明の好適実施態様の詳細な説明

本発明のブレンド組成物は一般に二成分からなる：(1) アイソタクチックポリプロピレンを含む結晶性FPC及び(2)  $\alpha$ -オレフィン(プロピレン以外の)とプロピレンとのコポリマーを含んでなる結晶化可能SPC。本発明の特殊の

実施態様は、 $\alpha$ -オレフィン（プロピレン以外の）とプロピレンとのコポリマーを含んでなる結晶化可能S P C 2を含む。本発明の特殊の実施態様は添加成分としてプロセス油を含む。

#### 【0029】

上記ブレンドは、実質的に全てのF P Cと若干のS P C及びS P C 2を含む、より結晶性の高いポリマー混合物が、ブレンドの残部を含むより低結晶性のポリマー混合物の連続相中のドメインに分散している、という不均質相の形態を有する。分散ドメインのサイズは小さく、上記形態は相容化剤がなくても安定している。好ましくは、本発明の組成物は相容化剤を全く又は実質的に含まない。

#### 【0030】

##### 第一ポリマー成分(F P C)

本発明によると、F P C成分、すなわちポリプロピレンポリマー成分はホモポリプロピレンか、又はプロピレンのコポリマー類、又はこれらの混合物である。F P Cは下記の特徴を有する。

#### 【0031】

(A) 本発明のポリプロピレンは主として結晶性であって、すなわちそれは一般に110°Cより高い融点、好ましくは115°Cより高い、最も好ましくは130°Cより高い融点を有する。そして好ましくは75J/gより高い融解熱を有する。

#### 【0032】

(B) 上記ポリプロピレンは非常に広い組成をもつことができる。例えば、他のモノマーを10重量%以下含む実質的にアイソタクチックなポリプロピレンホモポリマー又はプロピレンコポリマー、すなわち少なくとも90重量%のプロピレンを用いることができる。さらに、上記ポリプロピレンは、ポリプロピレンのブロックがプロピレン- $\alpha$ -オレフィンコポリマーと実質的に同じ立体規則性を有するような、グラフト又はブロックコポリマーの形で存在し得、この場合上記グラフト又はブロックコポリマーは、立体規則プロピレン配列の特徴である110°Cより高い、好ましくは115°Cより高い、より好ましくは130°Cより高い鋭い融点を有することが条件である。上記のプロピレンポリマー成分は、本明

細書に記載のように、ホモポリプロピレン、及び／又はランダム、及び／又はブロックコポリマー類の組み合わせであり得る。上記プロピレンポリマー成分がランダムコポリマーである場合、上記コポリマー中の共重合される $\alpha$ -オレフィンの重量百分率は一般に9%まで、より好ましくは2%乃至8%、最も好ましくは2%乃至6%である。好ましい $\alpha$ -オレフィン類は2個又は4乃至12個の炭素原子を含む。最も好ましい $\alpha$ -オレフィンはエチレンである。一又は二又はそれ以上の種類の $\alpha$ -オレフィンをプロピレンと共に重合させることができる。

#### 【0033】

典型的 $\alpha$ -オレフィン類は、エチレン；ブテン-1；ペンテン-1、2-メチルペンテン-1、3-メチルブテン-1；ヘキセン-1、3-メチルペンテン-1、4-メチルペンテン-1、3、3-ジメチルブテン-1；ヘプテン-1；ヘキセン-1；メチルヘキセン-1；ジメチルペンテン-1；トリメチルブテン-1；エチルペンテン-1；オクテン-1；メチルペンテン-1；ジメチルヘキセン-1；トリメチルペンテン-1；エチルヘキセン-1；メチルエチルペンテン-1；ジエチルブテン-1；プロピルペンタン-1；デセン-1；メチルノネン-1；ノネン-1；ジメチルオクテン-1；トリメチルヘプテン-1；エチルオクテン-1；メチルエチルブテン-1；ジエチルヘキセン-1；ドデセン-1及びヘキサドデセン-1からなる群から選択される。

#### 【0034】

(C) FPCの分子量は10,000乃至5,000,000であり、多分散指数(PDI)は1.5乃至40.0である。

#### 【0035】

(D) 本発明の熱可塑性ポリマーブレンド組成物はFPCを1乃至95重量%を含むことができる。好ましい実施態様によると、本発明の熱可塑性ポリマーブレンド組成物は2乃至70重量%のFPCを含み得る。最も好適な実施態様によると、本発明の組成物は2乃至40重量%のFPCを含む。本発明のさらにより好適な実施態様ではブレンド中に2乃至25重量%のFPCを含む。

#### 【0036】

本発明のこのプロピレンポリマー成分の製法には特別の制限はない。しかし、

一般に、上記ポリマーは単段階又は多段階反応器におけるプロピレンの単独重合によって得られるプロピレンホモポリマーである。コポリマー類は単段階又は多段階反応器中でプロピレンと、2個、又は4乃至20個の炭素原子を有する $\alpha$ -オレフィンとを共重合することによって得られる。重合法には、伝統的チーグラーナッタ触媒又は、单座メタロセン触媒系を用いて行われる高圧、スラリー、気体、バルク、又は溶液相、又はこれらの組み合わせがある。使用触媒は高いイソスペシフィシティー(isospecificity)を有するものであることが好ましい。重合は連続又はバッチ法によって行われ、連鎖移動剤、掃去剤、又はその他の使用できると思われる添加剤の使用を含むことができる。

### 【0037】

#### 第二ポリマー成分(SPC)

本発明のポリマーブレンド組成物のSPCは、プロピレンと、その他の10個未満の炭素原子を有する $\alpha$ -オレフィン、好ましくはエチレンとの結晶化可能コポリマーを含む。SPCは下記の特徴を有する。

### 【0038】

(A) 本発明のSPCは狭い組成分布を有するランダムコポリマーを含む。制限するものではないが、第二ポリマー成分の狭い組成分布は重要であると考えられている。ポリマーの分子間組成分布は溶媒中における熱分別化によって測定される。典型的溶媒はヘキサン又はヘプタンのような飽和炭化水素である。この熱分別法は以下に記載される。一般的にはポリマーの約75重量%、より好ましくは85重量%が1つ又は2つの隣接画分に溶解し、直前又はその後の画分にポリマーの残部がある。これらの画分の各々は、全第二ポリマー成分の平均重量%エチレン含有量の、20重量%以下の差(相対的)、より好ましくは10重量%の差を有する組成(重量%エチレン含有量)を有する。上に概略を記載した画分試験に適合する場合、上記第二ポリマー成分は組成分布が狭い。

### 【0039】

(B) 全てのSPCにおいて、立体規則プロピレン配列の長さ及び分布は、実質的にランダムなランダム共重合(statistical copolymerization)と一致する。配列の長さ及び分布が共重合反応性比に関係することはよく知られている。「

実質的にランダム」という語は、生成物の反応性比の積が2以下であるコポリマーを意味する。ステレオブロック構造では、PP配列の平均長さは、同様な組成を有する実質的にランダムなコポリマーのそれより大きい。ステレオブロック構造を有する先行技術のポリマーは、ランダムな実質的統計的分布よりむしろこれらのブロック状の構造と一致するPP配列分布を有する。ポリマーの反応性比及び配列分布は<sup>13</sup>C NMRによって決定できる。この方法は近隣プロピレン残基に対するエチレン残基の位置を突き止める。要求されるランダム性並びに狭い組成分布を有するコポリマーを製造するために、(1) 単座触媒及び(2) 第二ポリマー成分のポリマー鎖のほとんど全ての成長のための一様な重合環境のみを提供する、十分に混合された連続流動攪拌タンク重合反応器を用いることが望ましい。

#### 【0040】

(C) SPCは单一融点を有するのが好ましい。融点はDSCによって決定される。一般に、本発明のSPCは105°C乃至0°Cの間の融点を有する。SPCの融点は90°C乃至20°Cの間にあるのが好ましい。最も好ましくは、本発明の一実施態様により、本発明の組成物のSPCの融点は70°C乃至25°Cの間にある。

#### 【0041】

(D) 本発明の組成物の第二ポリマー成分は、結晶化可能プロピレン配列を含む。第二ポリマー成分の結晶度は、一つの実施態様によると、上記ポリマーのアニーリング試料の融解熱によって測定してホモアイソタクチックポリプロピレンの1%乃至65%、好ましくは3%乃至30%である。

#### 【0042】

(E) SPCの分子量は10,000乃至5,000,000であり、多分散指数(PDI)は1.5乃至40.0である。第二ポリマー成分は1.8から5までの間の狭いPDIを有するのが好ましい。SPCの125°Cにおけるムーニー粘度が100未満、より好ましくは75未満、より好ましくは60未満であるのが好ましい。

#### 【0043】

(F) SPCの低レベルの結晶度は、重量で5%乃至35%の $\alpha$ -オレフィン、好ましくは6%乃至30%の $\alpha$ -オレフィンの挿入によって得られ、そして最も好ましいのはそれが8乃至25重量% $\alpha$ -オレフィンを含み、そしてさらに好ましいのは8乃至20重量%の $\alpha$ -オレフィンを含むことである。SPCのこれらの組成範囲は本発明の目的に達するために好ましい。 $\alpha$ -オレフィンはC<sub>2</sub>、C<sub>4</sub>—C<sub>20</sub> $\alpha$ -オレフィンの群の1つ以上のメンバーを含む。SPC組成において上記の下限よりも低い $\alpha$ -オレフィン組成物では、FPCとSPCとのブレンドは熱可塑性であり、そして上記ブレンド類の引張回復特性のために必要な相分離した形態をもたない。SPCのための上記の上限を超える $\alpha$ -オレフィン組成物では、上記ブレンド類は乏しい引張強度と、目の粗い分散を有する相分離した形態とを有する。制限するものではないが、SPCは本発明の有益な効果をもたらすためにはFPCと共に結晶化するのに最適量のポリプロピレン結晶度を有しなければならない。上に述べたように、好ましい $\alpha$ -オレフィンはエチレンである。

#### 【0044】

(G) 本発明の組成物は重量で5%乃至99%のSPC、及びより好ましくは30%乃至98%のSPCを含む。最も好ましくは60%乃至98%、そしてさらに好ましくは75%乃至99%のSPCを含む。

#### 【0045】

(H) 一種類より多くのSPCをFPCとの单一ブレンドに用いてよい。各SPCは上記のものであり、この実施態様におけるSPCの数は三種類未満であり、及びより好ましくは二種類である。異なるSPCは結晶度が異なる。二種類のSPC成分では、SPC2がSPCより大きい結晶度を示す。一つの実施態様によると、SPC2は、アニーリングしたポリマー試料の融解熱によって測定して、ホモアイソタクチックポリプロピレンの結晶度の20%乃至65%、より好ましくは25%乃至65%の結晶度を有するのが好ましい。SPC及びSPC2はそれらの分子量も異なる。SPC及びSPC2は、異なる結晶度を有する二種類のSPCの使用により、 $\alpha$ -オレフィン含有量が異なる。好ましい $\alpha$ -オレフィンはエチレンである。FPCとSPCとのブレンドと組み合わせたSPC2の

使用は、これらのブレンドの界面剤として作用すると考えられる。得られる形態は高度に結晶性の成分の微細な分散と、結晶性のより小さい相の連続相とからなる。このような形態は上記ブレンド類の弾性回復特性を導く。

#### 【0046】

第二ポリマー成分はアタクチックプロピレンとアイソタクチックプロピレンとのコポリマーをも含むことができる。プロピレンのこのような結晶化可能ホモポリマー類はウェイマウスの米国特許第5,594,080号に記載されている。これを本明細書に援用する。任意に、本発明の組成物の第二成分はジエンを含むことができる。

#### 【0047】

(I) SPC、及び、使用する場合、SPC2は、結晶化するのに十分に長い立体規則プロピレン配列を有する。SPC及びSPC2のこのような立体規則プロピレン配列は第二ポリマーにおけるプロピレンの立体規則性と実質的に合わなければならない。例えば、もしもFPCが主としてアイソタクチックポリプロピレンであるならば、SPC、及び使用する場合はSPC2は、アイソタクチックプロピレン配列を有するコポリマーである。FPCが主としてシンジオタクチックポリプロピレンである場合は、SPC、及び使用する場合はSPC2は、シンジオタクチック配列を有するコポリマーである。そこで、SPC及びSPC2は、類似の、好ましくは実質的に同一の、FPCに対するタクチシティ（立体規則度）を有する。この立体規則性の適合（マッチング）は上記成分類の相容性を高め、ポリマーブレンド組成物中の異なる結晶度をもつポリマー類の領域の付着性を改善すると考えられる。さらに、SPCのコポリマー組成範囲が狭い場合にのみ良好な相容性が得られる。上記コポリマーの狭い分子間及び分子内組成分布が好ましい。SPC、及び使用する場合はSPC2の上記の特徴は、キラルなメタロセン触媒で重合することによって好都合に実現する。

#### 【0048】

(J) FPCにおける全ての又はほとんど全てのプロピレン配列がアイソタクチックである場合、SPCは、本質的又は実質的にアイソタクチックなポリプロピレンを形成する重合触媒によって作られる。それにもかかわらず、SPCを形

成するために用いる重合触媒は、プロピレンの挿入の際に立体的及び位置的な誤りをもたらす。立体的誤りとは、アイソタクチックでないタクチシティを有する鎖にプロピレンが挿入される場合である。位置的誤りとは、直前に挿入されたプロピレン中の類似する基に隣接するメチレン基又はメチルジエン基をプロピレンが挿入するものである。このようなエラーは SPC におけるエチレン導入後はより頻繁に起きる。従って、アイソタクチック立体規則配列（例えばトリアド（triaids）又はペントアド（pentads））におけるプロピレン画分は SPC では 1 未満であり、SPC のエチレン含有量の増加に伴って減少する。この理論に束縛されるものではないが、本発明者らは、プロピレン導入の際のこれら誤りの出現が、特に増加した量のエチレンが存在する場合、これらのエチレンプロピレンコポリマーを SPC として使用する際には重要であることを示唆する。これら誤りの存在にもかかわらず、SPC はエチレン分布について統計的にランダムである。

#### 【0049】

(K) FPC の全ての又はほとんど全てのプロピレン配列がアイソタクチックである場合、SPC は、本質的又は実質的にアイソタクチックなポリプロピレンを形成する重合触媒によって作られる。SPC は、鎖に沿うエチレン及びプロピレン残基の分布が統計的にランダムである。定量的配列は第二ポリマー成分の実験的に決めた反応性比の考察によって、又は  $^{13}\text{C}$  NMR によって得ることができる。SPC は、SPC のポリマー鎖の全てに対して一つの重合環境のみを提供する、十分に混合された、連続モノマー供給攪拌タンク重合反応器中で、エチレン及びプロピレンの単一の統計様式のみを可能にする単座メタロセン触媒で合成する。

#### 【0050】

本発明の範囲を決して制限するものではないが、一般にコポリマー第二ポリマー成分を製造するために、本発明の方法を実施する手段の一つは以下の通りである：(1) 液体プロピレンを攪拌タンク反応器に導入する、(2) 触媒系を蒸気又は液相としてノズルから導入する、(3) 供給エチレンガスを反応器の蒸気相に導入するか、又は当業者には公知のようにして液相にまき散らす、(4) 上記反応器は溶解した  $\alpha$ -オレフィン、好ましくはエチレンを含む実質的にプロピレ

ンからなる液相と、全モノマーの蒸気を含む蒸気相とを含む、(5) 反応器温度及び圧力は気化したプロピレンの還流により(自動冷却)、並びに冷却コイル、ジャケットなどによって制御できる、(6) 重合速度は触媒濃度、温度によって制御する、及び(7) 重合生成物のエチレン(又はその他の $\alpha$ -オレフィン)含有量は、反応器中のエチレンのプロピレンに対する比によって決定され、これら成分類の反応器への相対的供給速度を操作することによって制御される。

### 【0051】

例えば、典型的重合法は、キラルなビス(シクロペンタジエニル)金属化合物、及び1) 非配位、相容性アニオン活性化剤、又は2) アルモキサン活性化剤のどちらかを含んでなる触媒の存在下における重合である。典型的触媒系は米国特許第5,198,401号に記載されている。これを米国審査のために本明細書に援用する。アルモキサン活性化剤はアルミニウムのメタロセンに対するモル比が1:1乃至20,000:1又はそれ以上になるような量を用いるのが好ましい。非配位、相容性アニオン活性化剤は、ビスシクロペンタジエニル金属化合物の非配位アニオンに対するモル比が10:1乃至1:1になるような量で用いるのが好ましい。上記の重合反応は、このようなモノマー類をこのような触媒系の存在下で50°C乃至200°Cの温度で1秒乃至10時間反応させることによって実施され、重量平均分子量が5,000以下乃至1,000,000以上で、分子量分布が1.8乃至4.5であるコポリマーが製造される。

### 【0052】

本発明の方法は液相(スラリー、溶液、懸濁相又は塊状相又はこれらの組み合わせ)で触媒系を用いることを含むが、気相重合も又使用できる。気相、スラリー相又は懸濁相重合を用いる際には触媒系は担持触媒系であるのが好ましい。例えば米国特許第5,057,475号を参照されたい。これを米国審査のために本明細書に援用する。このような触媒系は、その他の、例えば掃去剤のような公知の添加剤を含むこともできる。例えば米国特許第5,153,157号を参照されたい。これを米国審査のために本明細書に援用する。これらの方法は反応容器の種類及び重合の実施法を限定せずに行うことができる。上記のように、そして担持触媒系を使用する系においても事実なのだが、上記液相法は、適切な重合希釈剤中でエチレ

ン及びプロピレンを触媒系と接触させ、そして上記モノマー類を触媒系の存在下で、所望分子量及び組成のエチレンープロピレンーコポリマーの生成に十分な時間及び温度で反応させる段階を含む。

### 【0053】

#### プロセス油

プロセス油は任意に本発明のポリマーブレンド組成物に加えることができる。中程度量のプロセス油の添加はブレンドの粘度及びフレキシビリティを低める一方、0°C近く又はそれ以下の温度におけるブレンドの諸特性を改善する。これらの利点はFPCとSPCとの混合物を含むブレンドのTgの低下によってもたらされると考えられる。FPCとSPCとのブレンドにプロセス油を添加することの附加的な利点としては加工性の改良を含み、そして弾性及び引張強さのより良いバランスが期待される。

### 【0054】

プロセス油は一般的にはゴム用途におけるエキステンダー油として知られている。プロセス油は(a)痕跡量の例えは酸素等ヘテロ原子を含み、実質的に炭素及び水素からなる炭化水素、又は(b)例えはジオクチルフタレート、エーテル類及びポリエーテル類のようなほとんど炭素、水素、そして少なくとも一種類のヘテロ原子からなることができる。これらのプロセス油は、200°Cで実質的に不揮発性である沸点を有する。これらのプロセス油は生の固体又は液体として、又は不活性担体(例えはクレー、シリカ)に物理的に吸収されて自由流動する粉末を形成するこれら物質の混合物として一般に手に入る。本発明の説明及び実施においてこれら全ての種類のプロセス油が等しく適用できると本発明者らは考える。

### 【0055】

プロセス油は通常、直鎖、非環式だが分岐した、環状、及び芳香族の炭素質構造からなる多数の化学化合物の混合物を含む。プロセス油のもう一つの群は、特定の低乃至中程度分子量(分子量( $M_n$ ) < 10,000)の有機エステル類及びアルキルエーテルエステル類である。プロセス油の例は、サン・マニュファクチャリング・カンパニー・オブ・マルクス・フック(Sun Manufacturing Compan

y of Marcus Hook) (米国ペンシルベニア州) から販売されるサンパル (Sunpar ) (商標) 150及び220、及びエルゴン (Ergon) (米国ミシシッピ州39 215-1639、ジャクソン、私書箱1639) から販売されるハイプレン (Hyprene) (商標) V750及びハイプレンV1200、及びカルメット・ルブリカンツ社 (Calumet Lubricants Co.) (米国ルイジアナ州71067-9172、プリンストン、10234 ハイウェイ157) から販売されるIRM903である。上記の各プロセス油の組み合わせも本発明の実施に使用できると期待される。プロセス油の選択において、メルト状態のFPCとSPCとのポリマーブレンド組成物と相容性又は混和性があり、均質の単相ブレンドを形成することが重要である。プロセス油が室温においてSPCと実質的に混和することも好ましい。

#### 【0056】

FPC及びSPCを含む混合物へのプロセス油の添加は当業者に公知の一般的手段のいずれかにより行うことができる。これらには、ポリマーの回収前にプロセス油の全て又は一部の添加、並びにFPC及びSPCを互いにブレンドするための配合の一部としてプロセス油の全部又は一部のポリマーへの添加を含む。配合段階はミルのようなバッチミキサー又はバンパリーミキサーのような密閉式ミキサーで行うことができる。上記配合操作は二軸スクリュー押出機のような連続法で行ってもよい。

#### 【0057】

ある種のプロセス油を添加して、アイソタクチックポリプロピレンとエチレンプロピレンジエンゴムとのブレンド類のガラス転移温度を低下させることができがエル (Elul) の米国特許第5,290,886号及び第5,397,832号に記載されている。本発明者らはこれらの方法が本発明のFPC及びSPC混合物に容易に適用できることを期待する。

#### 【0058】

FPC及びSPCの物理的混合物は、重量で、総ポリマー (FPCプラスSPC) 100部分につき1乃至200部分、より好ましくは2乃至50部分のプロセス油を含むことができる。

### 【0059】

#### 第一及び第二ポリマー成分のブレンド

FPCとSPCとその他の成分とのブレンドは、それら成分を確実によく混合するいかなる方法で調製してもよい。例えば、それら成分を一つにするために、カルヴァ (Carver) プレス上で上記諸成分と一緒に 0.5 mm (20 ミル) の厚さに温度 180 °C でメルトプレスし、生成したスラブを巻き取り、両端を合わせてたたみ、上記のプレス、巻き取り、たたみ操作を 10 回繰り返す。密閉式ミキサー類は溶液又はメルト混合に特に効果的である。ブラベンダ・プラストグラフ (Brabender Plastograph) で 180 °C 乃至 240 °C の温度で 1 乃至 20 分間混合すると満足できることが判明した。諸成分を混合するために用いられるまた別の方法は、全ての成分類の溶融温度より高温度のバンバリー密閉式ミキサー中で例えば 180 °C で 5 分間、ポリマー類を混合することを含む。重合成分類の完全混合物は、FPC 及び SPC の分散状態の均質性によって示される。連続混合も用いることができる。これらの方法は当業者には公知であり、一軸及び二軸スクリュー混合押出機、低粘度の溶融ポリマーフローを混合するための静的ミキサー (static mixer) 、衝突 (impingement) ミキサー、並びにその他の、第一ポリマー成分及び第二ポリマー成分を分散してよく接触させるように設計された機械及びプロセス等を含む。

### 【0060】

本発明のポリマーブレンドは所望の物理的特性の顕著な組み合わせを示す。プロピレン /  $\alpha$ -オレフィンコポリマー類からなる SPC に、たった 5 % の FPC を導入しただけで、そのブレンドの融点は上昇する。その上、本発明による FPC の導入は、プロピレン /  $\alpha$ -オレフィンコポリマー単独の粘着特性をほとんど阻害しない。

### 【0061】

本発明のコポリマーブレンドの所望特性が得られる機構は完全には解明されていない。しかし、種々の重合成分において類似の立体規則性をもったプロピレン配列間の同時結晶化現象が関係していると考えられるが、これはブレンドの成分類の結晶化温度の差を狭くする。組み合わせた第一ポリマー成分と第二ポリマー

成分は、一緒になった場合、個々の成分の単独の場合の特性の比較から期待されるよりもより近いブレンド融点を有する。驚くべきことに、ブレンド組成物は单一の結晶化温度及び单一の融点を有するが、これは、当業者は、二種類の結晶性ポリマーの混合の結果、重合した二成分を反映する二つの結晶化温度並びに二つの融点があらわれると予想するからである。しかし、要求された結晶度特性を有するポリマー類の完全な混合は、明らかに、プロピレン/ $\alpha$ -オレフィンコポリマーのその他の物理的特性を変える結晶化現象をもたらし、それによってその商業的有用性及び応用範囲を顕著に増加させる。

### 【0062】

上記の議論は成分1及び成分2だけを含む本発明の説明に限定されるが、熟練せる当業者には明らかなように、本発明のポリマーブレンド組成物はその他の添加剤を含むことができる。種々の添加剤は特定の特性を高めるために存在するか又は個々の成分の加工の結果として存在し得る。挿入できる添加剤は、例えば難燃剤(fire retardants)、抗酸化剤、可塑化剤、色素、加硫又は硬化剤、加硫又は硬化促進剤、硬化遅延剤、加工助剤、難燃剤(flame retardants)、粘着付与樹脂等を含む。これらの化合物には充填剤及び／又は強化材も含まれる。これらにはカーボンブラック、クレー、タルク、炭酸カルシウム、雲母、シリカ、珪酸塩、及びこれらの組み合わせ等を含む。特性を高めるために用いることができるその他の添加剤には粘着防止剤、着色剤を含む。潤滑剤、離型剤、核剤、強化材、及び充填剤(顆粒状、纖維状、又は粉末状等)も使用することができる。核剤及び充填剤は製品の剛さを改善する傾向がある。本明細書に記載されるリストは本発明に用いることができる添加剤の全種類を網羅するものではない。この開示を読むと、当業者であればその他の添加剤を用いて本発明の組成物の特性を高め得ることを理解する。当業者に理解されるように、本発明のポリマーブレンド組成物を改質してブレンド特性を所望通りに調節することができる。

### 【0063】

#### ブレンドの形態

ブレンドの形態はこれらブレンドの透過型電子顕微鏡検査によって示される。この方法では、試料を1% RuO<sub>4</sub>水溶液に3日間さらした。RuO<sub>4</sub>が、連續

する結晶性のより小さいポリマー相の非晶質領域に浸透し、他方、大部分が F P C からなる、結晶性のより大きいドメインは本質的に影響されない。連続領域内で R u O<sub>4</sub> は非晶質ポリマーの微小域を染色し、結晶性ポリマーのラメラはコントラストによって見える。ブレンドを凍結ミクロトームで -196°C で、約 0.3 乃至 3 μm 厚さの薄い切片にした。結晶性領域は染色されず、連続相が染色されて、連続相が分散相から識別され、ポリマーのラメラの微小構造が観察できる切片が認められるまで、各試料につき数切片を分析した。

#### 【0064】

引張歪からのすぐれた弾性回復を示す本発明のブレンドは、結晶性相の明らかに分散した微小ドメインが存在する微小構造を示した。これは図 1 に示される。ブレンドの組成及び弾性回復特性は下表に H 7 として示される。これらのドメインは伸長しており、約 0.2 μm × 1 μm の寸法を有する。図 2 は、下表に K 7 として記される本発明の別のブレンドを示す。これは寸法 0.6 μm × 2.0 μm の分散相を有する。このブレンドに S P C 2 を添加したものが顕微鏡写真 B B 7 に示される（図 3）。この場合は分散相のサイズが減少し、各次元で 0.2 μm を有する伸長粒子になることを示している。そこで S P C 2 は分散連続相中の結晶性相の分散粒子の大きさを減らす作用物質としてはたらくと考えられる。これは、F P C 及び S P C のブレンドに S P C 2 を添加した形態学的結果である。

#### 【0065】

##### ブレンドの特性：伸び

本発明のブレンドは 700 % を超える引張伸びを有する。このブレンド類の伸びは、A S T M D 790 に記載された方法によって 20 in / 分（約 50.8 cm / 分）で測定される。データは工学的単位で、引張伸びによる標本の横収縮のための応力に対して補正することなく報告される。

#### 【0066】

その場及び対応する物理的ブレンドの応力-歪伸び特性をダンベル形の試料を用いて評価した。これら試料は 180°C 乃至 200°C で 15 分間 15 トンの力で加圧し、6 in × 6 in（約 15.24 cm × 15.24 cm）寸法のプラックにした。冷却したプラックを取り出し、標本をダイで作成した。試料の応力-歪

評価は、インストロン・コーポレーション (Instron Corporation) (米国マサチューセッツ州、カントン100 ロイヤルストリート) 製のインストロン4465テスターで行われた。デジタルデータはインストロン・コーポレーションから入手したシリーズIX材料試験装置によって集められるファイルに収集され、マイクロソフト・コーポレーション (Microsoft Corporation) (米国ワシントン州レドモンド) から入手したスプレッドシートプログラム、エクセル5を用いて分析した。

#### 【0067】

図4及び図5は1つのFPC及び1つのSPC又は2つのSPCをそれぞれ含むブレンドの応力一歪伸びデータを示す。

#### 【0068】

##### ブレンドの特性：弾性回復

本発明の利点は、FPC及びSPCを含み、任意にSPC2及び／又はある量のプロセス油を含む組成物であって、引張歪からのすぐれた弾性回復を示す組成物を製造できることである。これらの弾性ブレンドは連続結晶化可能相に分散した結晶性相を含む形態を有する。分散した結晶相は、熱力学的混合により、多量のFPCと若干のSPC類とを含み、一方、連続相はポリマーブレンドの残部からなる。引張歪からの弾性回復は、200%伸びからの残留伸びが40%未満、より好ましくは25%未満、より好ましくは15%未満である。

#### 【0069】

FPC及びSPCの組成範囲にわたるこれら残留伸びの数値は500%引張モジュラスに依存する。これらブレンドの弾性回復は二種類の基準、すなわち(a)測定可能なモジュラスで500%伸びに対する伸長性及び(b)200%伸びまでの伸長からの残留伸びで判断する。比較のためのブレンドは、500%モジュラスを評価するために500%伸びまで伸長することができず、したがって本発明のブレンドと比較できないことが多い。先行技術の比較ブレンドには引張モジュラスの測定のために500%伸びまで伸長することができるものもあるが、200%伸びからの弾性回復がよくない。本発明の弾性ブレンドはこれらの条件の両方を満足する。一般的に、全てのブレンドで、500%引張モジュラスが増

加するにつれて残留伸びが悪化する。従って、200%伸長からの残留伸びは500%伸長の際の引張モジュラスに対して判断される。本発明のブレンドは低残留伸びによって示されるように、匹敵する500%引張モジュラスにおける比較ブレンドよりも良い弾性回復を有する。これらの特性はFPC及びSPCの組成物及び相対量の広範囲にわたって得られる。これらの組成物は300psi(約2.068MPa)から5000psi(約34.47MPa)までの範囲の引張強度も有する。以下に示す実施例において、我々は上記の好ましい特性の組み合わせを有するFPC及びSPCの組成物の多数のブレンドの例を示す。

#### 【0070】

一つの態様において、本発明の組成物は200%伸びからの残留伸びが0.02M+5以下、好ましくは0.0108M+3以下、より好ましくは0.0052M+2以下である。ここでMは500%モジュラスを $1\text{bs/inch}^2$ ( $1\text{lb/inch}^2$ は約 $70.31\text{g/cm}^2$ )であらわしたものである。

#### 【0071】

SPC類が極めて高い分子量で、架橋が限られている場合、本発明のブレンドの500%引張モジュラスと200%残留伸びの組み合わせの或る面を有する比較ポリマーブレンドを生成することができる。そのような組み合わせは非常に乏しい加工特性を有するブレンドを作り出すが、これは溶融破壊を起こす傾向があるからである。それらのポリマーブレンドは従来の熱可塑性プラスチック加工機械で処理できる加工しやすい材料に割り当てられることは理解できる。

#### 【0072】

本発明のもう一つの部分は、上に述べた弾性回復が上記ポリマーブレンドの熱アニーリングによって、又はこれらのポリマーブレンドから作られる製品の延伸によって高まることである。上記ポリマーブレンドの熱アニーリングは上記ポリマーブレンド又はこのようなブレンドから作られた製品を室温と最大160°C以上との間、より好ましくは室温と最大130°Cとの間に5分乃至7日未満の期間保持することによって行われる。典型的アニーリング期間は50°Cでは3日間、100°Cでは5分間である。アニーリング時間及び温度はFPCと1又は2種類のSPCとを含んでなるいかなる特定のブレンド組成物でも実験によって調節で

きる。このアニーリングプロセス中に、ポリマー鎖の分子間再配列があり、アニーリングしない材料に比べて引張歪からの回復が遙かに良い材料が生成する。アニーリング／エージングした本発明のブレンド類の弾性回復を図6に示す。

#### 【0073】

本発明のまた別の部分は、上に述べた機械的特性がポリマーブレンドの機械的延伸によって高まることである。機械的延伸は、ポリマーブレンドを、伸長力が存在せず弛緩する前の短期間、一つ以上の軸に沿って一時的強制伸びを加えることによって行うことができる。ポリマーの機械的延伸は第一及び第二ポリマーのブレンドの結晶化可能部分の再整列を起こす。ポリマーブレンドの延伸は、ポリマーブレンド又はそのようなブレンドから作られる製品を10%乃至400%の伸びで0.1秒乃至24時間保持することによって行われる。典型的延伸は、200%伸びを室温で一瞬間行う。本発明の延伸ブレンドの弾性回復は図7に示される。

#### 【0074】

一実施態様において、製品類は延伸した後の本発明の組成物を含むことができ、その際200%伸びからの残留伸びは0.011M+3以下、好ましくは0.0057M+2以下、より好ましくは0.0035M+1以下である。ここでMは500%モジュラスを $\text{lbs/inch}^2$ （1 $\text{lbs/inch}^2$ は約70.31 $\text{g/cm}^2$ ）であらわしたものである。

#### 【0075】

FPC及びSPCのブレンドのアニーリング及び延伸は上記ブレンドの引張回復特性の改善をもたらす。これは下表のデータに示される。この表では本発明に記載のブレンド類の残留伸びの回復値が、上記方法によるアニーリング後及び延伸後に製造されたブレンドについて記載されている。これらデータは弾性回復特性が高まることを示している。

#### 【0076】

##### ブレンドの特性：曲げ弾性率

上記発明の利点は、FPC及びSPCを含んでなり、任意量のプロセス油を含む組成物であって、低い曲げ弾性率を有する組成物が製造できることである。こ

これらのブレンドは連続性結晶化可能相に分散した結晶性相を有する。上記結晶性相は熱力学的混合により、大部分がFPCであり、若干のSPC類を含む。他方、連続相は上記ポリマーブレンドの残部からなる。低い曲げ弾性率は、1%割線モジュラスが60kpsi in/in未満、より好ましくは30 kpsi in/in未満、より好ましくは15 kpsi in/in 未満である。

### 【0077】

FPCとSPCとの組成範囲にわたる曲げ弾性率のこれらの数値は500%引張モジュラスに依存する。上記ブレンドの曲げ弾性率は次の2つの基準で判断される：(a) 測定可能モジュラスをもった500%伸びの伸長性及び(b) 1%割線曲げ弾性率。比較ブレンドは500%モジュラスを評価するために500%伸ばすことができず、そのため本発明のブレンドに比較することができないことが多い。本発明のフレキシブルブレンドはこれらの条件の両方を満足する。一般に、全てのブレンドで、500%引張弾性率の増加につれて曲げ弾性率は悪化する。そのため曲げ弾性率は500%伸びのブレンドの引張弾性率に対して判断される。本発明のブレンドは、低い残留伸びにより示されるように、匹敵する500%引張弾性率での比較ブレンドのブレンド類より低い曲げ弾性率を有する。これらの特性は、広範囲の組成物、及びFPC及びSPCの相対量にわたって得られる。以下に示す実施例において本発明者らは上記の好都合な特性組み合わせを有するFPCとSPCの組成物の多数のブレンドの例を示す。

### 【0078】

本発明のブレンドの曲げ弾性率と500%引張弾性率との相関関係を図8に示す。

### 【0079】

ある実施態様において、本発明の組成物はkpsi in/inで表して、0.013M-1.3以下、好ましくは0.0083M-1.6以下、より好ましくは0.0062M-2.5以下の曲げ弾性率を有する。ここでMは $\text{lb}/\text{inch}^2$  ( $1 \text{lb}/\text{inch}^2$ は約 $70.31 \text{g}/\text{cm}^2$ )で表した500%弾性率である。

### 【0080】

もう一つの実施態様において、製品類は延伸した後の本発明の組成物を含み、

その際曲げ弾性率はkpsi.in/inで表して0.013M-1.3以下、好ましくは0.0083M-1.6以下、より好ましくは0.00062M-2.5以下であり、Mは $\text{lb/inch}^2$  ( $1 \text{ lb/inch}^2$  は約 $70.31 \text{ g/cm}^2$ ) で表した500%弾性率である。

#### 【0081】

ここに用いられるムーニー粘度は、ASTM D1646によるムーニー装置で $125^\circ\text{C}$ でML(1+4)として測定された。

#### 【0082】

比較例として用いられるエチレンプロピレンコポリマー類の組成は、ASTM D3900によってエチレン重量%として測定された。

#### 【0083】

第二ポリマー成分の組成は次の方法によりエチレン重量%として測定した。 $150^\circ\text{C}$ より高い温度でプレスした第二ポリマー成分の薄い均質フィルムをパーキンエルマーPE1760赤外分光光度計に取り付けた。 $600 \text{ cm}^{-1}$ から $400 \text{ cm}^{-1}$ までの試料の全スペクトルを記録し、第二ポリマー成分のエチレン重量%を次のように等式1により計算した：

$$\text{エチレン重量\%} = 82.585 - 111.987X + 30.045X^2$$

式中、Xは $1155 \text{ cm}^{-1}$ におけるピーク高さと $722 \text{ cm}^{-1}$ 又は $732 \text{ cm}^{-1}$ (どちらかよい高い方)におけるピーク高さとの比である。

#### 【0084】

分子量(Mn及びMw)及び分子量分布(MWD)の測定法は米国特許第4,540,753号(コゼウィズ(Cozewith)、ジュ(Ju)及びヴェルストレート(Verstrate))(米国審査のために本明細書に援用する)及びこのなかに記載の参考文献、及び高分子、1988、21巻、3360頁(ヴェルストレートら)(米国審査のために本明細書に援用する)及びこのなかの参考文献に見出される。

#### 【0085】

示差走査熱量計の操作法を以下に記載する。約 $200^\circ\text{C}$ 乃至 $230^\circ\text{C}$ でプレスしたポリマーシート約6乃至10mgをパンチダイで打ち抜く。これを室温で240時間アニーリングする。この時間の終わりに、試料を示差走査熱量計(バー

キンエルマー7シリーズ熱分析装置)に置き、-50°C乃至70°Cに冷却する。試料を20°C/分で加熱して最終温度200°C乃至220°Cに到達させる。熱の出力は、一般に30°C乃至175°Cにピークを有し、温度0°Cから200°Cまでに生ずる試料の溶融ピーク曲線下の面積として記録され、融解熱の尺度としてジュールで測定される。融点は試料の溶融範囲内の最大熱吸収温度として記録される。これらの条件下では第二ポリマー成分の融点及び融解熱は前記説明に簡単に記したように、第一ポリマー成分より低い。

### 【0086】

第二ポリマー成分の組成物分布を以下に記すように熱分別(thermal fractionation)法によって測定した。第二ポリマー成分約30gを一辺が約1/8インチ(約0.3175cm)の小さい立方体に切り取った。これをスクリューキャップつきの壁厚のガラスビンに入れ、チバーガイギー・コーポレーション(Ciba-Geigy Corporation)から商業的に入手できる抗酸化剤、イルガノックス(Irganox)1076 50mgも共に入れる。次に上記ビンの内容物にヘキサン(ノルマールヘキサンと異性体類との混合物)425mlを加え、栓をしたビンを約23°Cに24時間保持する。この時間の終わりに、溶液を傾瀉し、残留物を追加のキサンでさらに24時間処理する。この時間の終わりに、2つのヘキサン溶液と一緒にし、蒸発させると、23°Cで溶解するポリマー残留物が得られる。この残留物に十分なヘキサンを加えて容量を425mlとし、覆いをした循環水浴中でビンを約31°Cに24時間保持する。可溶性ポリマーを傾瀉し、追加の量のヘキサンを加え約31°Cでさらに24時間保持し、その後傾瀉する。このやり方で、段階ごとに約8°Cづつ温度を高め、40°C、48°C、55°C及び62°Cで溶解する第二ポリマー成分画分を得る。さらに、約60°Cより高い全ての温度でヘキサンの代わりにヘプタンを溶媒として用いる場合、温度を95°Cまで高めることができる。溶解性ポリマーを乾燥し、秤量し、組成を上記のIR法で、エチレン重量%含有量として分析する。隣接する温度增加で得られる溶解画分は上の説明では隣接する画分である。

### 【0087】

比較データをEPRで得た。これはエクソン・ケミカル・カンパニー(Exxon

Chemical Company) (米国テキサス州ヒューストン) から販売されているビスタロン (Vistalon) 457である。

#### 【0088】

ブレンドは、第一ポリマー成分、第二ポリマー成分、任意量のプロセス油及びその他の構成成分類を含む全ての72gの成分類をブラベンダ強力混合機で、185°Cから220°Cまでの範囲に制御された温度で3分間混合することによって調製した。高剪断ローラーブレードを用いて混合し、ノバルティス・コーポレーション (Novartis Corporation) から入手できる抗酸化剤、イルガノックスー1076約0.4gを上記ブレンドに加えた。混合の終わりに、混合物を取り出し、6"×6" (約15.24cm×15.24cm) の型にプレスし、215°Cで3乃至5分間プレスして0.25" (約0.635cm) 厚さのパッドにした。この時間の終わりに、上記パッドを冷却し、取り出し、1日アニーリングした。要求されるダンベル形の試験標本をこのパッドから取り、ウインドウズのインストロンシリーズIX ソフトウェア (Instron Series IX Software Windows) を備えたインストロン4465テスターで測定し、機械的歪データを出した。インストロンテスター及び関連装置はインストロン・コーポレーション (米国マサチューセッツ州カントン) から入手した。試験は移動速度20インチ/分 (約50.8cm/分) で行われ、全てのデータは工学的応力及び歪の項に、試験試料の断面の収縮が未補正の応力数値で報告される。

#### 【0089】

試料は、それらを試験前に室温に放置することによってエージングした。試料はインストロン上で試験前5、10、15、20及び25日間エージングした。1日エージングした試料と、5日間以上エージングした試料との間に、引張強さ及び残留伸びの有意差が認められた。5日間以上エージングした試料の間には実験的差はなかった。

#### 【0090】

試料を室温で200%伸びまで瞬間に伸長することによって、試料を延伸した。これらの延伸した試料は上に概略を記載した引張試験条件下で再試験した。残留伸びを、インストロン・テスターで200%伸びまで伸長し、それから弛緩

させたブレンド試料で測定した。上記試料を取り出し、歪領域のインストロンテスターのグリップ間の長さ（L<sub>2</sub>）を10分後に測定した。グリップ間の元の距離が上記歪領域の元の長さ（L<sub>1</sub>）であった。残留伸び（TSet）は下記の式によつて与えられる

$$TSet = 100^* (L_2 - L_1) / L_1$$

曲げ弾性率をブレンド試料で、ASTM法D790によって室温で測定した。

### 【0091】

本発明を次の特殊な例によつてさらに詳しく説明する；ただしこれによつて制限するものではない：

### 【0092】

#### 【実施例】

##### 実施例1：第二ポリマー成分を生成するためのエチレン／プロピレン共重合

SPCの連続重合を9リットル連続流攪拌タンク反応器中で溶媒としてヘキサンを用いて行った。液体が充満した反応器は滞留時間9分間で、圧力は700kPaに保持された。ヘキサン、エチレン及びプロピレンの混合供給材料はあらかじめ約-30℃に冷却し、反応器に入る前に重合熱を除去した。触媒／活性化剤のトルエン溶液及び掃去剤のヘキサン溶液を別々に連続的に反応器に入れ、重合を開始させた。反応器温度は目標の分子量によつて35から50℃までの間に維持した。重合速度に依存して供給材料温度を変化させ、一定の反応器温度を維持した。重合速度は約0.5Kg/hから約4Kg/hまでに変化した。

### 【0093】

ヘキサン30Kg/hをエチレン717g/h及びプロピレン5.14Kg/hと混合し、反応器に供給した。重合触媒、ジメチルシリル架橋ビス（インデニルハフニウムジメチル）をN'、N'—ジメチルアニリニウム—テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートで1:1のモル比で活性化し、その活性化重合触媒を0.0135g/hの速度で導入した。トリイソブチルアルミニウムの希溶液を触媒終止剤の掃去剤として反応器に導入した：この重合では、触媒1モルあたり約111モルの掃去剤という割合が適している。定常重合の5滞留時間後、

この重合で生成したポリマーの代表的試料を集めた。ポリマー溶液を頭頂部から引き出し、その後蒸気によりポリマーを抽出し、分離した。重合速度は 3.7 K g／時であった。この重合で生産されたポリマーはエチレン含有量 14% を有し、ML (1+4) 125°C が 13.1 で、アイソタクチックプロピレン配列を有していた。

#### 【0094】

主としてエチレンのプロピレンに対する比を変化させることによって、ポリマー組成を変化させた。ポリマーの分子量は、反応器温度を変えるか、又は重合速度に対する総モノマー供給速度の比の変化によって変動した。三元共重合のためのジエン類は、ジエン-ヘキサン溶液を調製し、それを必要な容量だけ計量して供給することによって、反応器に入る混合供給流に加えた。

#### 【0095】

#### 実施例2：プロピレン残留物がアタクチックである比較エチレン／プロピレン重合

1リットルの温度調節した連続供給攪拌タンク反応器中で溶媒としてヘキサンを用いて重合を行った。重合反応器は液体で満されていた。上記反応器中の滞留時間は一般的には 7-9 分で、圧力は 400 KPa に維持された。ヘキサン、エテン及びプロパンを一本の流れに計量供給し、冷却して反応器底部に導入した。全反応体の溶液及び重合触媒を連続的に反応器に導入し、発熱重合を開始させた。供給ヘキサンの温度を変化させ、外部反応器ジャケットに冷却水を用いることによって、反応器温度を 45°C に維持した。一般的重合では、供給材料の温度は約 -10°C であった。エテンは 4.5 g／分の速度で導入し、プロパンは 310 g／分の速度で導入した。N'、N' -ジメチルアニリニウム-テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートで 1:1 のモル比で活性化した重合触媒、ジメチルシリル架橋(テトラメチルシクロペンタジエニル)シクロドデシルアミドチタンジメチルを 0.002780 g／時の速度で導入した。トリイソブチルアルミニウムの希溶液を触媒終止剤の掃去剤として反応器に導入した：この重合では触媒 1 モルあたり約 36.8 モルの割合が適切であった。定常重合の 5 滞留時間後、この重合で生成したポリマーの代表的試料を集めた。ポリマー溶液を頭頂部か

ら引き出し、それから蒸気によってポリマーを抽出し、分離した。ポリマーの形成速度は 258 g／時であった。この重合で生成したポリマーはエチレン含有量が 14.1 重量%、ML @ 125 (1+4) が 95.4 であった。

### 【0096】

ポリマー組成の変化が主としてエテンのプロパンに対する比を変えることによって得られた。ポリマーの分子量は重合触媒量に比し、より多量のエテン及びプロパン量によって高めることができる。これらのポリマーは下表には AePP として記載されている。

### 【0097】

#### 実施例3：数種の第二ポリマー成分の分析及び溶解度

上の実施例1に記載したやり方で、上に説明した数種の第二ポリマー成分を合成した。これらは下表に記載されている。表1にはこれらポリマーの GPC、組成、ML 及び DSC の分析結果が記載される。

### 【0098】

#### 【表1】

表 1

SPC	GPCによる (Mn)	GPCによる (Mw)	IRによるエ チレン重量%	融合熱 J/g	DSCによ る融点(°C)	125°Cにおけ るML(1+4)
SPC-1	102000	248900	7.3	71.9	84.7	14
SPC-2			9.4	30.2	65.2	27.8
SPC-3	124700	265900	11.6	17.1	43.0	23.9
SPC-4			12.8	16.4	42.5	
SPC-5			14.7	13.2	47.8	38.4
SPC-6	121900	318900	16.4	7.8	40.3	33.1
SPC-7			17.8	5.3	39.5	
比較のポリマー						
EPR			47.8	検出されず	検出されず	40
AePP			11.7	検出されず	検出されず	23

表1：第二ポリマー成分及び比較ポリマー類の分析

### 【0099】

表2は第二ポリマー成分の溶解度を示す。

【0100】

【表2】

表 2

SPC	23°Cにおける可溶物重量%	31°Cにおける可溶物重量%	40°Cにおける可溶物重量%	48°Cにおける可溶物重量%
SPC-1	1.0	2.9	28.3	68.5
SPC-3	6.5	95.7		
SPC-6	51.6	52.3	2.6	
SPC-5	36.5	64.2		
比較のポリマー				
EPR	101.7			
aePP	100.5			

表2：第二ポリマー成分の画分の溶解度。ポリマー画分の不完全な乾燥のために、画分の合計は100より若干大きくなつた。

【0101】

表3は表2で得られる第二ポリマー成分の画分の組成を示す。ポリマーの総質量の4%より多い画分のみを分析して組成を調べた。

【0102】

【表3】

表 3

SPC	組成：画分中のエチレン重量%				
	23°Cにおける可溶物重量%	31°Cにおける可溶物重量%	40°Cにおける可溶物重量%	48°Cにおける可溶物重量%	56°Cにおける可溶物重量%
SPC-1			8.0	7.6	
SPC-3	12.0	11.2			
SPC-6	16.8	16.5			
SPC-5	14.9	14.6			
比較					
EPR	46.8				
Atactic ePP	11.8				

表3：表2で得られた第二ポリマー成分の画分の組成。エチレン含有量の実験的不正確さは約0.4重量%絶対値と考えられる。

【0103】

実施例4：

上記の方法により表4の全ての組成のブレンドを調製した。

**【0104】**

**【表4】**

サン ブル	SPC1 重量%	SPC1 のML	SPC1 の C2 重量%	500%モジュラス		100%モジュラス		曲げ弾性率	
				(psi)	(MPa)	(psi)	(MPa)	(kpsi in/in)	(Mpa cm/cm)
F6	66.7	11.5	12.4	1778	12.26	1168	8.05		
F7	77.8	11.5	12.4	1442	9.94	813	5.61		
F8	88.9	11.5	12.4	1077	7.43	575	3.96		
F9	100	11.5	12.4	971	6.69	471	3.25		
G6	66.7	18.3	12.1	1800	12.41	1138	7.85		
G7	77.8	18.3	12.1	1446	9.97	741	5.11		
G8	88.9	18.3	12.1	1089	7.51	538	3.71		
G9	100	18.3	12.1	979	6.75	472	3.25		
H6	66.7	25.3	12.0	1969	13.58	1216	8.38	18.1	0.12
H7	77.8	25.3	12.0	1591	10.97	879	6.06	10.1	0.07
H8	88.9	25.3	12.0	1254	8.65	664	4.58	5.5	0.04
H9	100	25.3	12.0	1127	7.77	552	3.81	3.8	0.03
J6	66.7	39.7	13.4	1495	10.31	977	6.74		
J7	77.8	39.7	13.4	1394	9.61	754	5.20		
J8	88.9	39.7	13.4	904	6.28	452	3.12		
J9	100	39.7	13.4	751	5.18	320	2.21		
K5	55.6	28.9	14.8	1720	11.86	1297	8.94	23.1	0.16
K6	66.7	28.9	14.8	1471	10.14	990	6.83	7.7	0.05
K7	77.8	28.9	14.8	1251	8.63	621	4.28	3.9	0.03
K8	88.9	28.9	14.8	763	5.26	306	2.11	1.8	0.01
K9	100	28.9	14.8	387	2.67	200	1.38	1.3	0.01
L6	66.7	33.1	16.4	1133	7.81	613	4.28		
L7	77.8	33.1	16.4	704	4.85	293	2.02		
L8	88.9	33.1	16.4	573	3.95	187	1.29		
L9	100	33.1	16.4	91	0.63	96	0.66		
M6	66.7	25.6	17	996	6.87	597	4.12	4.2	0.03
M7	77.8	25.6	17	698	4.81	298	2.05	1.8	0.01
M8	88.9	25.6	17	336	2.32	185	1.28	1.0	0.01
M9	100	25.6	17	129	0.89	135	0.93	0.8	0.01
N8	88.9	34.5	11.1	1506	10.38	851	5.87		
N9	100	34.5	11.1	1412	9.74	675	4.65		
P8	88.9	16.4	10.8	1405	9.69	805	5.55	7.4	0.05
P9	100	16.4	10.8	1268	8.74	641	4.42	5.7	0.04

表4：成形した1のFPCと1のSPCとの二成分ブレンドの曲げ弾性率、引張弾性率及び残留伸び。

**【0105】**

この実施例において、第一のポリマー成分、エスコレン(Escoren) 4292、エクソン・ケミカル社(米国テキサス州ヒューストン)から入手できるホモアイソタクチックポリプロピレンと、一つの第二ポリマー成分(表4のSPC1)

とのブレンド類を上記の方法を用いて調製した。これらのブレンドは上の表からわかるように、異なる組成範囲で調製された。この表の全ての組成物は本発明の範囲内にあり、本範囲内の特性を有する。ブレンドの特性は成形されたもので測定した。

【0106】

実施例5：

【表5】

サン ブル	SPC1 重量%	SPC1 のML	SPC1の C2重量%	SPC2 の重量%	500%モジュラス		100%モジュラス		曲げ弾性率	
					(psi)	(MPa)	(psi)	(MPa)	(ksi in/in)	(Mpa cm/cm)
AA4	44.4	31.2	13.4	27.8	1833	12.64	1096	7.56	16.6	0.11
AA5	55.6	31.2	13.4	22.2	1571	10.83	909	6.27	11.3	0.08
AA6	66.7	31.2	13.4	16.7	1342	9.25	748	5.16	7.9	0.05
AA7	77.8	31.2	13.4	11.1	1077	7.43	524	3.61	4.7	0.03
AA8	88.9	31.2	13.4	5.56	872	6.01	385	2.65	3.4	0.02
AA9	100	31.2	13.4	0	751	5.18	320	2.21		
BB4	44.4	38.4	14.7	27.8	1791	12.35	1154	7.96	17.4	0.12
BB5	55.6	38.4	14.7	22.2	1543	10.64	798	5.50	13.8	0.10
BB6	66.7	38.4	14.7	16.7	1187	8.18	548	3.78	4.8	0.03
BB7	77.8	38.4	14.7	11.1	920	6.34	379	2.61	2.9	0.02
BB8	88.9	38.4	14.7	5.56	697	4.81	386	2.66	1.9	0.01
BB9	100	38.4	14.7	0	387	2.67	200	1.38		
CC5	55.6	24.9	12.1	22.2	1619	11.16	970	6.69	17.4	0.12
CC6	66.7	24.9	12.1	16.7	1504	10.37	849	5.85	12.1	0.08
CC7	77.8	24.9	12.1	11.1	1296	8.94	690	4.76	8.7	0.06
CC8	88.9	24.9	12.1	5.56	1152	7.94	581	4.01	5.8	0.04
CC9	100	24.9	12.1	0	1051	7.25	481	3.32	4.6	0.03
EE5	55.6	31.2	13.4	13.32	2019	13.92	1303	8.98		
EE6	66.7	31.2	13.4	10.02	1581	10.90	878	6.05		
EE7	77.8	31.2	13.4	6.66	1398	9.64	643	4.43		
EE8	88.9	31.2	13.4	3.33	1064	7.34	457	3.15		
EE9	100	31.2	13.4	0	871	6.01	381	2.63		
FF5	55.6	38.4	14.7	13.32	1830	12.62	1214	8.37	22.0	0.15
FF6	66.7	38.4	14.7	10.02	1612	11.11	847	5.84	8.4	0.06
FF7	77.8	38.4	14.7	6.66	1168	8.05	470	3.24	4.1	0.03
FF8	88.9	38.4	14.7	3.33	921	6.35	369	2.54	2.5	0.02
FF9	100	38.4	14.7	0	579	3.99	264	1.82	2.0	0.01
DD4	44.4	23.4	16.8	27.8	1640	11.31	1053	7.26	13.2	0.09
DD5	55.6	23.4	16.8	22.2	1424	9.82	708	4.88	6.2	0.04
DD6	66.7	23.4	16.8	16.7	1178	8.12	437	3.01	2.5	0.02
DD7	77.8	23.4	16.8	11.1	849	5.85	270	1.86	1.4	0.01
DD8	88.9	23.4	16.8	5.56	535	3.69	199	1.37	1.1	0.01
DD9	100	23.4	16.8	0	318	2.19	135	0.93		
GG6	66.7	24.9	12.1	10.02	1751	12.07	975	6.72		
GG7	77.8	24.9	12.1	6.66	1563	10.78	798	5.50		
GG8	88.9	24.9	12.1	3.33	1279	8.82	624	4.30		
GG9	100	24.9	12.1	0	1129	7.78	552	3.81		
HH5	55.6	23.4	16.8	13.32	1385	9.55	964	6.65	13.1	0.09
HH6	66.7	23.4	16.8	10.02	1005	6.93	501	3.45	4.0	0.03
HH7	77.8	23.4	16.8	6.66	531	3.66	251	1.73	1.9	0.01
HH8	88.9	23.4	16.8	3.33	318	2.19	184	1.27	1.1	0.01
HH9	100	23.4	16.8	0	129	0.89	135	0.93		
JJ6	66.7	31.2	13.4	3.33	1569	10.82	889	6.13		
JJ7	77.8	31.2	13.4	2.22	1303	8.98	603	4.16		
JJ8	88.9	31.2	13.4	1.11	1007	6.94	417	2.88		
JJ9	100	31.2	13.4	0	753	5.19	320	2.21		

サン ブル	SPC1 重量%	SPC1 のML	SPC1の C2重量%	SPC2 の重量%	500%モジュラス		100%モジュラス		曲げ弾性率	
					(psi)	(MPa)	(psi)	(MPa)	(ksi in/in)	(Mpa cm/cm)
KK5	55.6	38.4	14.7	4.44	1943	13.40	1316	9.07		
KK6	66.7	38.4	14.7	3.33	1666	11.49	871	6.01		
KK7	77.8	38.4	14.7	2.22	1295	8.93	507	3.50		
KK8	88.9	38.4	14.7	1.11	976	6.73	383	2.64		
K9	100	38.4	14.7	0	387	2.67	200	1.38		
LL6	66.7	24.9	12.1	3.33	1944	13.40	1121	7.73		
LL7	77.8	24.9	12.1	2.22	1599	11.02	854	5.89		
LL8	88.9	24.9	12.1	1.11	1259	8.68	638	4.40		
LL9	100	24.9	12.1	0	1127	7.77	552	3.81		

表5：成形した1のFPCと2のSPCとの二成分ブレンドの曲げ弾性率、引張弾性率及び残留伸び。

### 【0107】

この実施例において第一重合成分、エスコレン4292、エクソン・ケミカル社（米国テキサス州ヒューストン）から入手できるホモアイソタクチックポリプロピレンと、2種類の第二重合成分（表5のSPC1及びSPC2）とのブレンドを、上記の方法を用いて調製した。SPC2はML（1+4）@125が14であり、エチレン含有量が7.3重量%であった。SPC1の組成及びMLが、使用した種々のSPC1について表に記されている。これらブレンドは上の表に示されるように異なる組成範囲で調製された。これら組成物の全ては本発明の範囲内にあり、本発明の特性を有する。これらブレンドの特性は成形して測定した。

### 【0108】

#### 実施例6：

#### 【表6】

サンプル	200%ヒステリシス・セット			残留伸び%		
	新しい	アニールされた	延伸された	新しい	アニールされた	延伸された
F6	55	56	31	28	27	6
F7	35	29	16	19	16	6
F8	20	24	15	16	9	6
F9	18	16	6	9	3	3
H6	65	64	31	34	31	13
H7	38	36	16	19	19	6
H8	33	25	16	16	13	3
H9	21	21	13	14	6	2
M5	91	71	54	42	31	16
M6	65	48	41	25	9	9
M7	38	28	29	9	6	3
M8	33	24	23	6	3	3
M9	32	19	20	9	3	2
N8	52	13	13	31	6	6
N9	57	33	32	38	16	19
P7	57	54	57	38	27	13
P8	39	34	34	25	22	10
P9	33	23	23	25	16	6
G6	60	56	31	28	25	13
G7	33	31	16	19	16	6
G8	24	28	8	13	9	3
G9	12	13	6	8	9	3
J6	47	21	21	19	9	9
J7	31	24	16	13	11	6
J8	18	13	7	13	9	6
J9	15	9	3	6	6	2
K5	71	79	48	34	41	16
K6	48	33	25	52	16	9
K7	19	15	11	9	9	2
K8	14	13	1	6	6	0
K9	16	8	6	5	3	0
L6	60	35	21	25	13	8
L7	39	20	14	9	3	5
L8	31	15	5	8	8	3
L9	31	31	9	9	0	3
AA4	65	54	43	33	28	14
AA5	40	39	20	25	19	8
AA6	27	31	16	22	16	5
AA7	19	19	11	16	13	5
AA8	17	14	13	13	9	2
BB4	53	56	35	28	28	9
BB5	37	36	19	19	19	6
BB6	23	15	16	14	9	6
BB7	14	20	5	11	6	5
BB8	14	18	10	9	6	3

サンプル	200%ヒステリシス・セット			残留伸び%		
	新しい	アニールされた	延伸された	新しい	アニールされた	延伸された
CC5	58	49	30	34	25	16
CC6	43	41	20	22	16	8
CC7	29	24	15	19	13	6
CC8	28	20	11	17	9	6
EE5	60	56	60	31	42	11
EE6	35	26	35	17	14	6
EE7	21	14	21	13	9	5
EE8	16	14	16	9	6	2
FF4	88	81	64	50	38	25
FF5	52	48	31	30	23	13
FF6	23	23	15	13	9	6
FF7	19	11	5	9	6	3
FF8	9	8	5	6	3	2
DD4	65	56	39	31	23	6
DD5	34	34	26	16	25	6
DD6	28	23	20	11	17	3
DD7	24	23	20	9	13	3
DD8	28	24	15	6	9	0
GG6	43	43	43	25	25	9
GG7	28	28	28	19	16	9
GG8	22	22	22	16	13	6
HH4	79	79	54	45	41	19
HH5	64	64	39	34	28	11
HH6	38	34	26	16	11	5
HH7	28	30	21	9	6	2
HH8	26	25	15	6	3	0
JJ5	73	73	73	41	38	19
JJ6	35	35	35	19	16	8
JJ7	17	17	17	13	9	5
JJ8	13	13	13	9	6	5
KK5	56	64	39	31	28	11
KK6	30	26	19	17	13	5
KK7	18	11	9	9	6	2
KK8	11	12	6	9	6	2
LL6	60	60	60	34	31	13
LL7	32	32	32	19	16	8
LL8	26	26	26	16	13	6

表6：表4及び5に記載した1のFPCと1のSPCとの二成分ブレンド及び1のFPCと2のSPCとの三成分ブレンドのヒステリシス及び残留伸びを、(1)新しい場合、(2)室温で21日間アニーリングした後、及び(3)200%に瞬間的延伸した後で測定した。

【0109】

実施例7：

表7の全ての組成で、上記の方法によりブレンドを調製した。

## 【0110】

【表7】

サンプル	SPS1 重量%	FPC 重量%	500%モジュラス		100%モジュラス	
			(psi)	(MPa)	(psi)	(MPa)
2AA1	44.4	44.4				
2AA2	38.8	38.8				
2AA3	33.3	33.3				
2AA4	27.8	27.8	1302	8.98	919	6.34
2AA5	22.2	22.2	1194	8.23	794	5.47
2AA6	16.7	16.7	1013	6.98	604	4.16
2AA7	11.1	11.1	857	5.91	486	3.35
2AA8	5.55	5.55	690	4.76	353	2.43
2BB1	27	62				
2BB2	23	54				
2BB3	20	47				
2BB4	17	39	1311	9.04	994	6.85
2BB5	13	31	125	0.86	821	5.66
2BB6	10	23	1006	6.94	591	4.07
2BB7	7	16	823	5.67	438	3.02
2BB8	3	8	657	4.53	338	2.33

表7：FPCが反応器コポリマーであり、SPCが以下に記載されているブレンド類。

## 【0111】

この実施例において、エクソン・ケミカル社（米国テキサス州ヒューストン）から入手できる、エチレン含有量5重量%、2.9MFRを有する反応器コポリマーである第一重合成分、エスコレン9272、と、2つの第二重合成分（表7のSPC1及びSPC2）とのブレンドを上記の方法を用いて調製した。SPC1はML(1+4)@125が11であり、エチレン含有量14.5重量%であった。SPC2はML(1+4)@125が21で、エチレン含有量5.8重量%であった。これらのブレンド類は上表からわかるように異なる組成範囲で調製された。これらの組成物類の全ては本発明の範囲内にあり、本範囲の特性を有する。このブレンドの特性は成形して測定した。

## 【0112】

実施例8：

## 【表8】

サンプル	200%ヒステリシス・セット			残留伸び%		
	新しい	アニールされた	延伸された	新しい	アニールされた	延伸された
2AA4	63	63	33	29	37	6
2AA5	39	39	28	20	22	9.
2AA6	31	29	15	17	16	3
2AA7	26	26	11	11	12	3
2AA8	18	15	9	8	9	3
2BB4	63	71	39	40	34	18
2BB5	44	43	28	37	19	12.
2BB6	26	31	15	12	12.	4
2BB7	19	20	11	9	11	3
2BB8	18	18	10	9	11	3

表8：表7に記載された1のFPCと1のSPCとの二成分ブレンド、及び1のFPCと2のSPCとの三成分ブレンドのヒステリシス及び残留伸びを、(1)新しい場合、(2)室温で21日間アニーリングした後、(3)200%に瞬間に延伸した後に測定した。

### 【0113】

#### 実施例9：

表7の全ての組成のブレンドを上記の方法によって調製した。

### 【0114】

#### 【表9】

サンプル	SPS1 重量%	FPC 重量%	500%モジュラス		100%モジュラス	
			(psi)	(MPa)	(psi)	(MPa)
2CC1	44.4	44.4				
2CC2	38.8	38.8				
2CC3	33.3	33.3				
2CC4	27.8	27.8	1524	10.51	1082	7.46
2CC5	22.2	22.2	1261	8.69	733	5.05
2CC6	16.7	16.7	1119	7.72	581	4.01
2CC7	11.1	11.1	854	5.89	411	2.83
2CC8	5.55	5.55	656	4.52	304	2.10
2DD1	27	62				
2DD2	23	54				
2DD3	20	47				
2DD4	17	39	1647	11.36	1314	9.06
2DD5	13	31	1452	10.01	834	5.75
2DD6	10	23	1196	8.25	610	4.21
2DD7	7	16	885	6.10	388	2.68
2DD8	3	8	670	4.62	283	1.95

表9：FPCが反応器コポリマーであり、SPCが以下に記載されているブレンド類。

### 【0115】

この実施例において、エクソン・ケミカル社（米国テキサス州ヒューストン）から入手できる、エチレン含有量9重量%及び2.0MFRを有するインパクトコポリマーである第一重合成分、エスコレン7132、及び2つの第二重合成分（表7のSPC1及びSPC2）を上記の方法を用いて調製した。SPC1はML（1+4）@125が11であり、エチレン含有量14.5重量%である。SPC2はML（1+4）@125が21、エチレン含有量が5.8重量%である。これらのブレンドは上の表から明らかなように、異なる組成範囲で調製された。全ての組成物は本発明の範囲内にあり、本発明の特性を有する。このブレンドの特性は成形して測定した。

### 【0116】

#### 実施例10：

#### 【表10】

サンプル	200%ヒステリシス・セット			残留伸び%		
	新しい	アニールされた	延伸された	新しい	アニールされた	延伸された
2CC4	66	77	39	37.5	34.375	14.0625
2CC5	44	41	28	23.4375	18.75	4.6875
2CC6	25	31	16	10.9375	9.375	3.125
2CC7	18	18	10	10.9375	9.375	3.125
2CC8	19	19	11	9.375	7.8125	1.5625
2DD4	89	89	58	53.125	34.375	25
2DD5	44	40	26	20.3125	18.75	6.25
2DD6	31	28	16	10.9375	10.9375	4.6875
2DD7	18	19	9	7.8125	7.8125	3.125
2DD8	21	19	11	4.6875	6.25	3.125

表10：表9に記載された1のFPCと1のSPCとの二成分ブレンド、及び1のFPCと2のSPCとの三成分ブレンドのヒステリシス及び残留伸びを、(1)新しい場合、(2)室温で21日間アニーリングした後、(3)200%に瞬間に延伸した後に測定した。

### 【0117】

#### 実施例11：

表11の全ての組成のブレンド類を上記の方法によって調製した。

### 【0118】

#### 【表11】

サンプル	SPC1 重量%	FPC 重量%	Sunpar 150 重量%	500%モジュラス		100%モジュラス	
				(psi)	(MPa)	(psi)	(MPa)
2EE1	36	36	20				
2EE2	31	31	20	1355	9.34	1130	7.79
2EE3	27	27	20	1248	8.60	945	6.52
2EE4	22	22	20	1119	7.72	749	5.16
2EE5	18	18	20	902	6.22	532	3.67
2EE6	13	13	20	690	4.76	336	2.32
2EE7	9	9	20	576	3.97	274	1.89
2EE8	4	4	20	386	2.66	176	1.21
2EE9	0	0	20	221	1.52	121	0.83
2FF1	21	50	20				
2FF2	19	44	20	1552	10.70	1313	9.05
2FF3	16	37	20	1442	9.94	1113	7.67
2FF4	13	31	20	1264	8.71	831	5.73
2FF5	11	25	20	1025	7.07	569	3.92
2FF6	8	19	20	798	5.50	387	2.67
2FF7	5	12	20	605	4.17	269	1.85
2FF8	3	6	20	406	2.80	176	1.21

表11：FPCがアイソタクチックポモポリマーであり、プロセス油とSPCが下記のものであるブレンド。

### 【0119】

この実施例において、エクソン・ケミカル社（米国テキサス州ヒューストン）から入手できる、0.9MFRを有するアイソタクチック・ホモポリマーである第一重合成分、エスコレン4292、及び2つの第二重合成分（表7のSPC1及びSPC2）を上記の方法を用いて調製した。SPC1はML(1+4)@125が11であり、エチレン含有量14.5重量%である。SPC2はML(1+4)@125が21、エチレン含有量が5.8重量%である。サンパール（Sunpa）150はサン・リファイニング・カンパニー（Sun Refining Compan）から入手できるプロセス油である。これらのブレンドは上の表に示されるように異なる組成範囲で調製された。全ての組成物は本発明の範囲内にあり、本発明の特性を有する。このブレンドの特性は成形して測定した。

### 【0120】

#### 実施例12：

#### 【表12】

サンプル	200%ヒステリシス・セット			残留伸び%		
	新しい	アニールされた	延伸された	新しい	アニールされた	延伸された
EE3	58	58	43	31.25	28.125	10.9375
EE4	43	46	31	21.875	21.875	7.8125
EE5	36	36	21	15.625	17.1875	4.6875
EE6	25	26	15	10.9375	12.5	4.6875
EE7	18	19	11	7.8125	10.9375	4.6875
EE8	16	18	9	4.6875	7.8125	3.125
EE9	11	13	14	1.5625	4.6875	0
FF3	76	76	53	39.0625	37.5	15.625
FF4	58	53	36	28.125	26.5625	7.8125
FF5	38	38	29	15.625	17.1875	7.8125
FF6	29	24	21	10.9375	10.9375	6.25
FF7	20	19	11	7.8125	7.8125	3.125
FF8	16	18	11	6.25	6.25	3.125

表12：表11に記載された1のFPCと2のSPCとプロセス油との三成分ブレンドのヒステリシス及び残留伸びを、(1)新しい場合、(2)室温で21日間アニーリングした後、及び(3)200%に瞬間に延伸した後に測定した。

### 【0121】

#### 実施例12：比較ブレンド

本発明の組成のブレンドに類似の組成の比較ブレンドを表1に示すようにEPR及びa-ePPで調製した。全ての場合にこれらブレンドは500%未満の引張伸びを有し、図6、7及び8のいずれにも報告されていない。

### 【0122】

本発明の例証的実施態様を詳細に述べたが、種々のその他の変更が当業者には明らかであり、本発明の精神及び範囲を逸脱することなく当業者によって行われ得る。よって、ここに添付の特許請求の範囲はここに示された実施例及び説明に制限されるものではなく、これら請求項は、本発明と関係する熟練せる当業者によって本発明の特徴と等価であるとみなされる全ての特徴等の、本発明に存在する特許権のある新規性を有する全ての特徴を含むものとする。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【図1】

本発明のブレンドの形態を示した図である。特に図1は下記の実施例6のサン

プルH 7 の形態を示す。

【図2】

本発明のブレンドの形態を示した図である。特に図2は下記の実施例6のサンプルK 7 の形態を示す。

【図3】

S P C 2 を含む本発明のブレンドの形態を示した図である。特に、図3は下記の実施例6のサンプルB B 7 の形態を示す。

【図4】

本発明のブレンドの応力一歪伸びデータを示す。

【図5】

本発明のブレンドの応力一歪伸びデータを示す。

【図6】

本発明のアニーリング／エージングしたブレンドの弾性回復を示す図である。

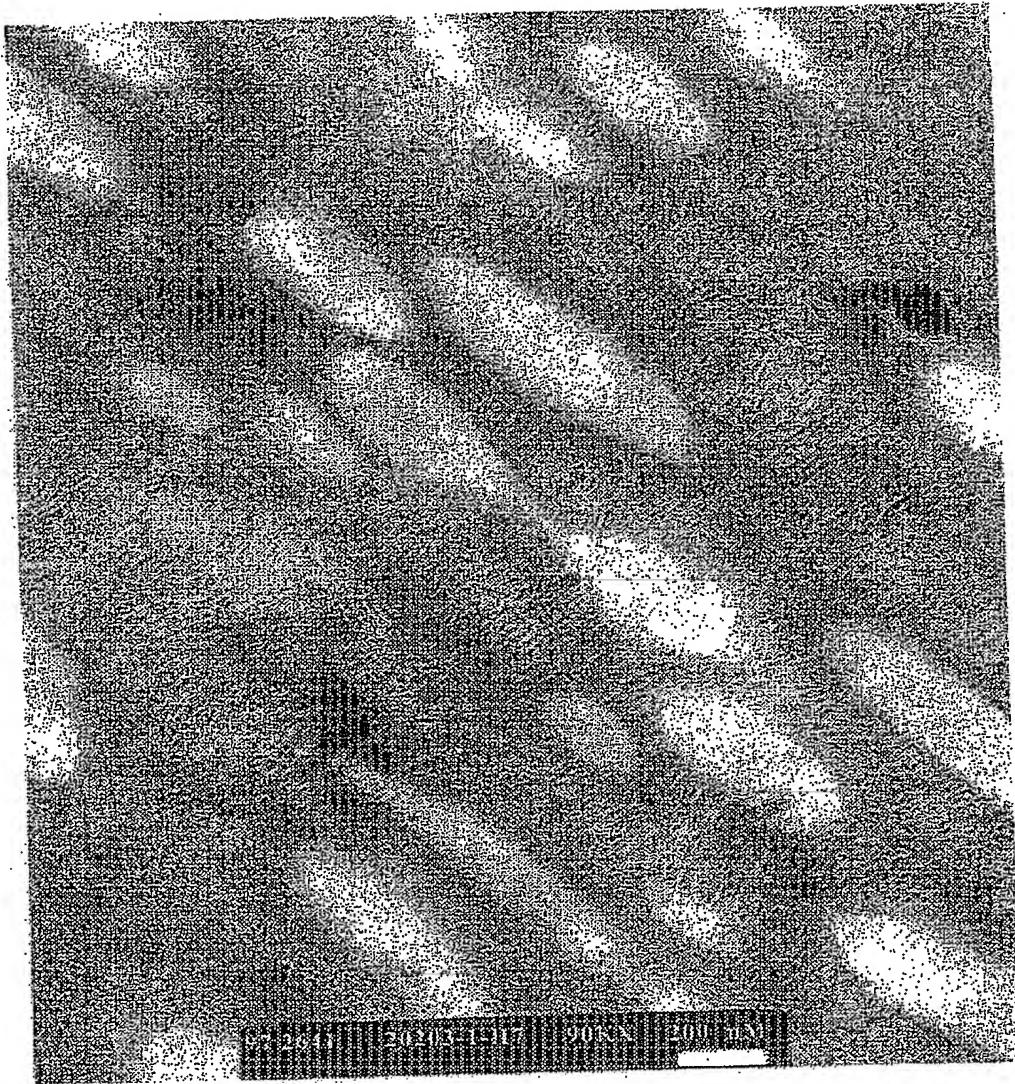
【図7】

本発明の延伸ブレンドの弾性回復を示す図である。

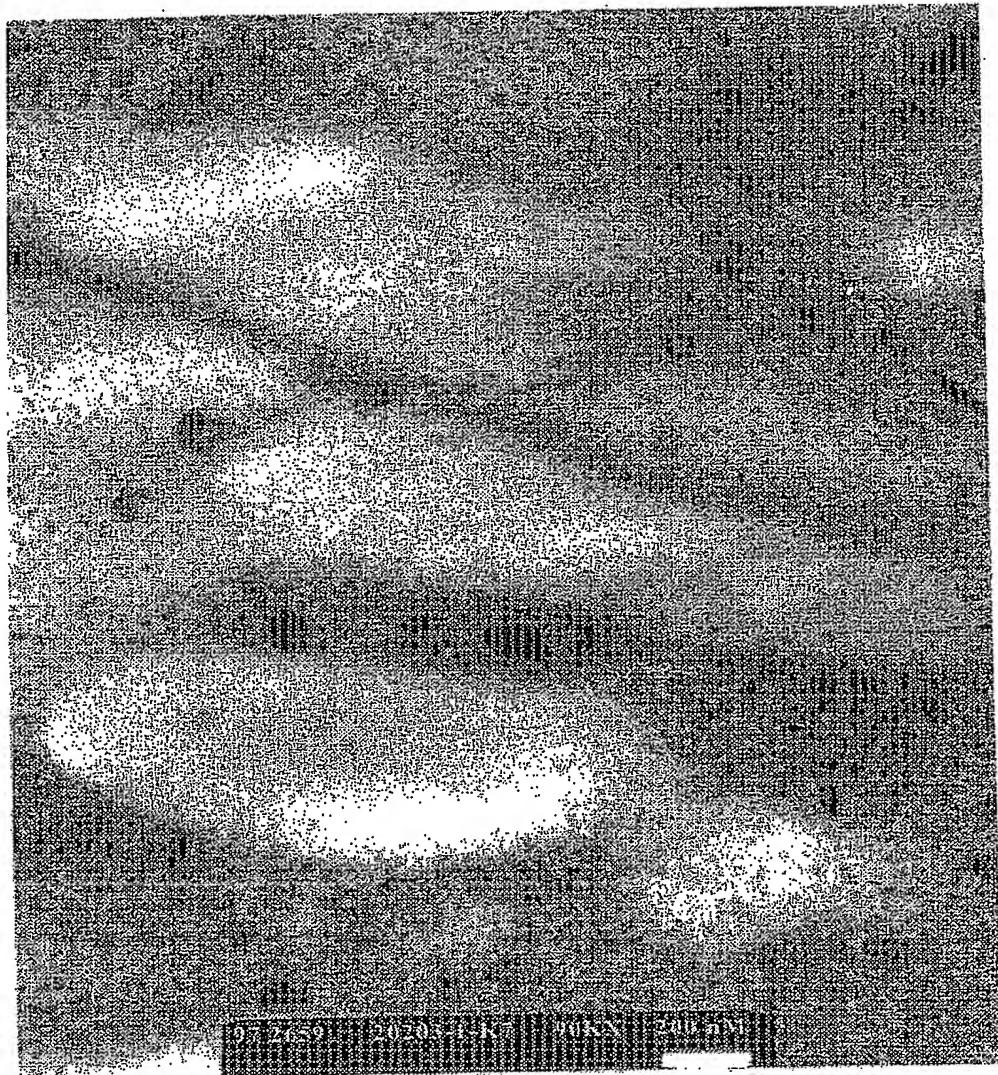
【図8】

本発明のブレンドの曲げ弾性率と500%引張弾性率との相関関係を示した図である。

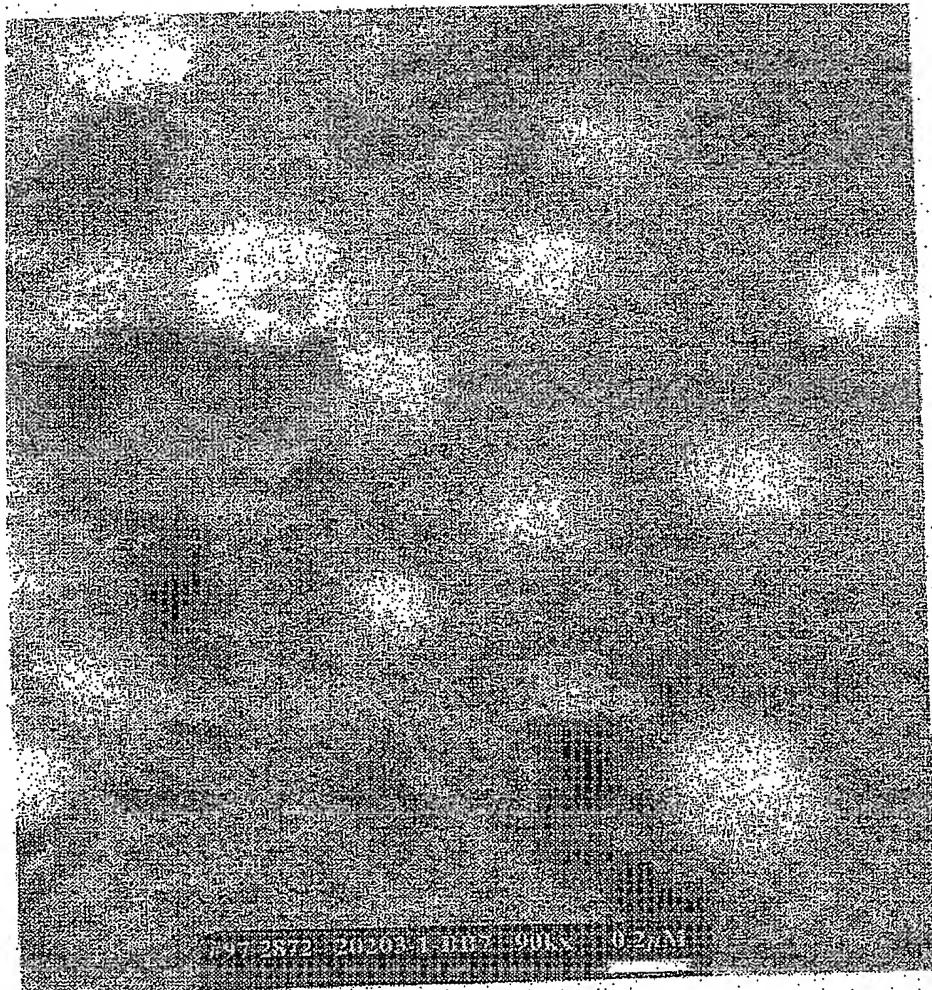
【図1】



【図2】

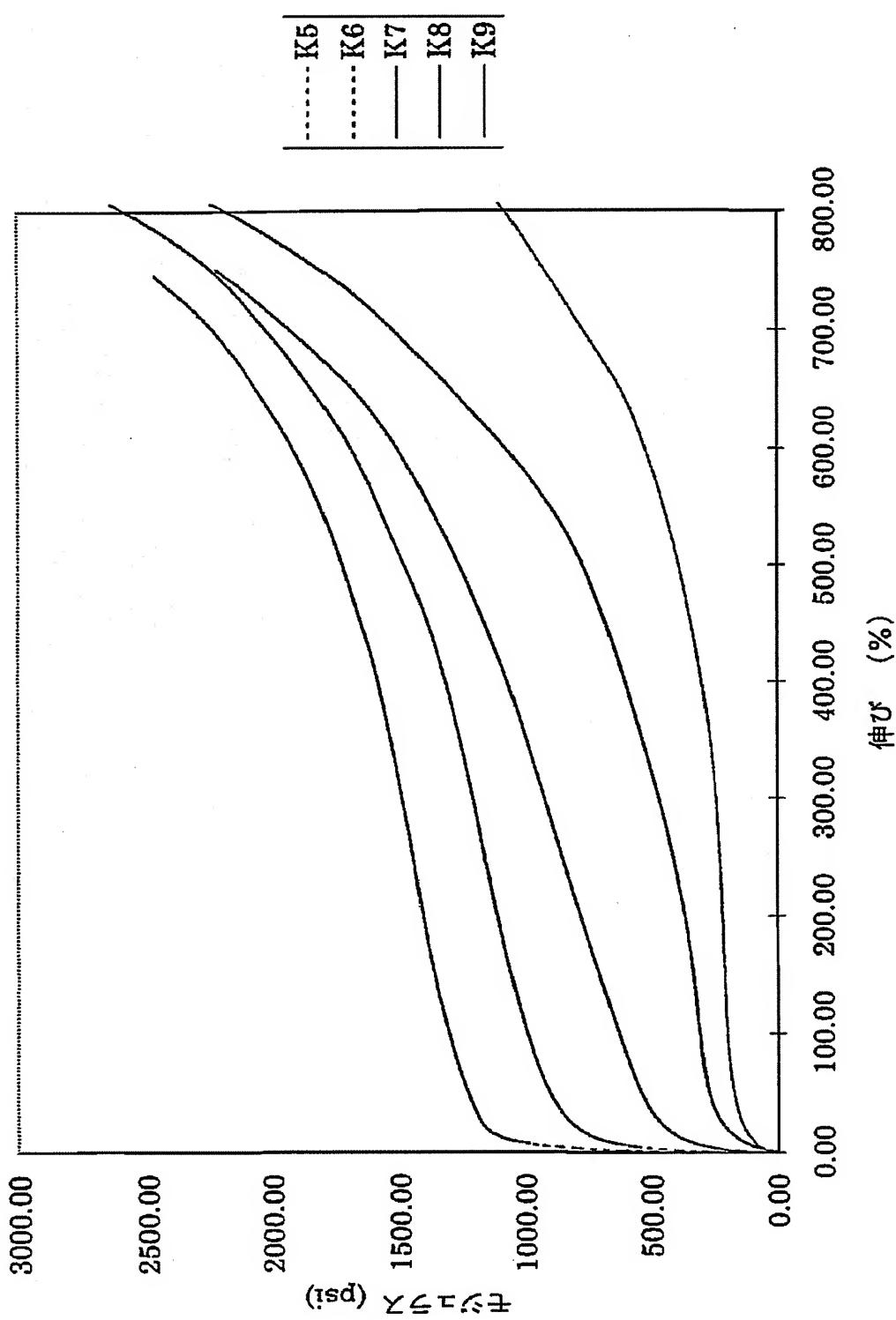


【図3】



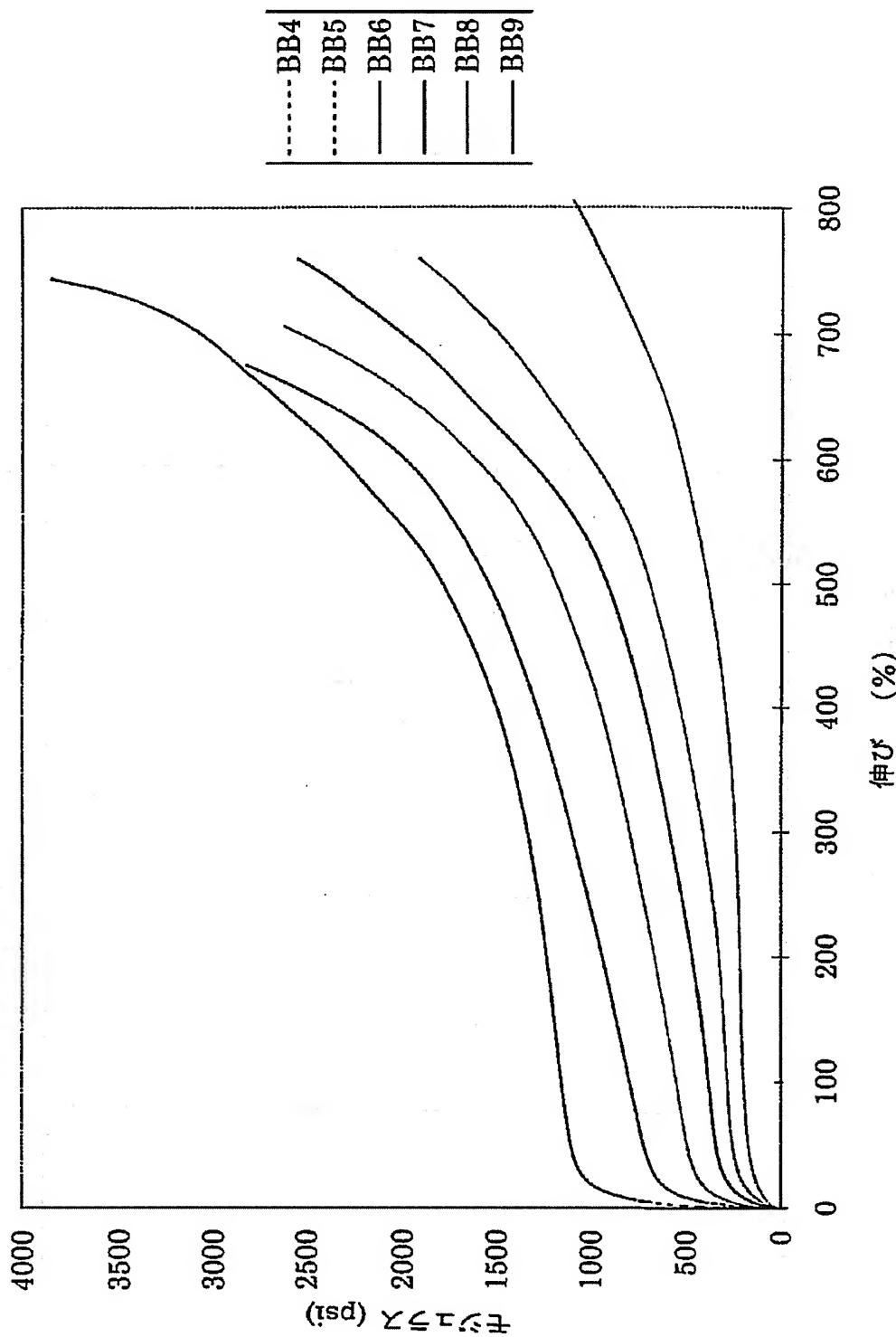
【図4】

図4: 1のFPC及び1のSPCのブレンドの応力-歪伸び



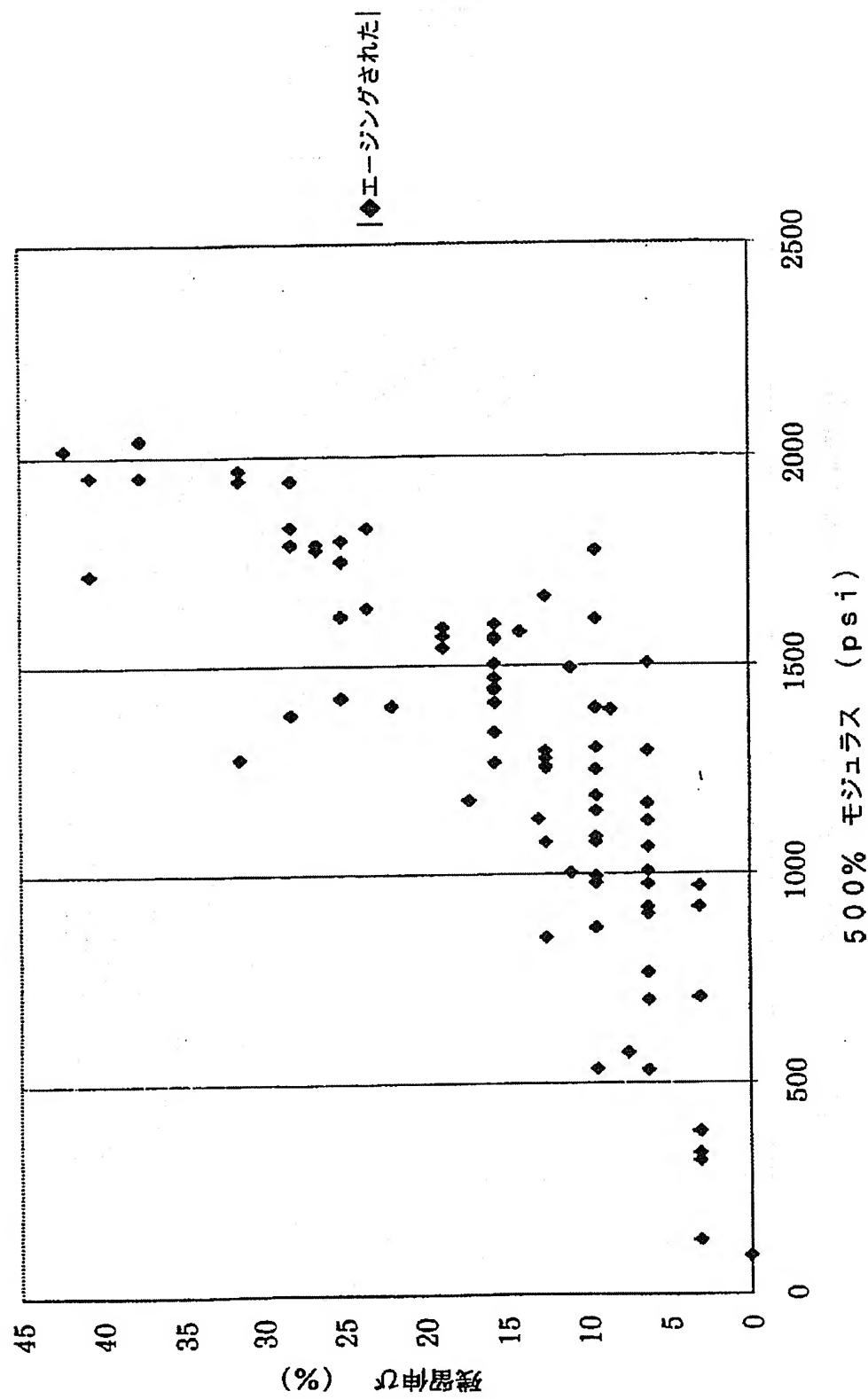
【図5】

図5：1のFPC及び2のSPCのブレンドの応力-伸び



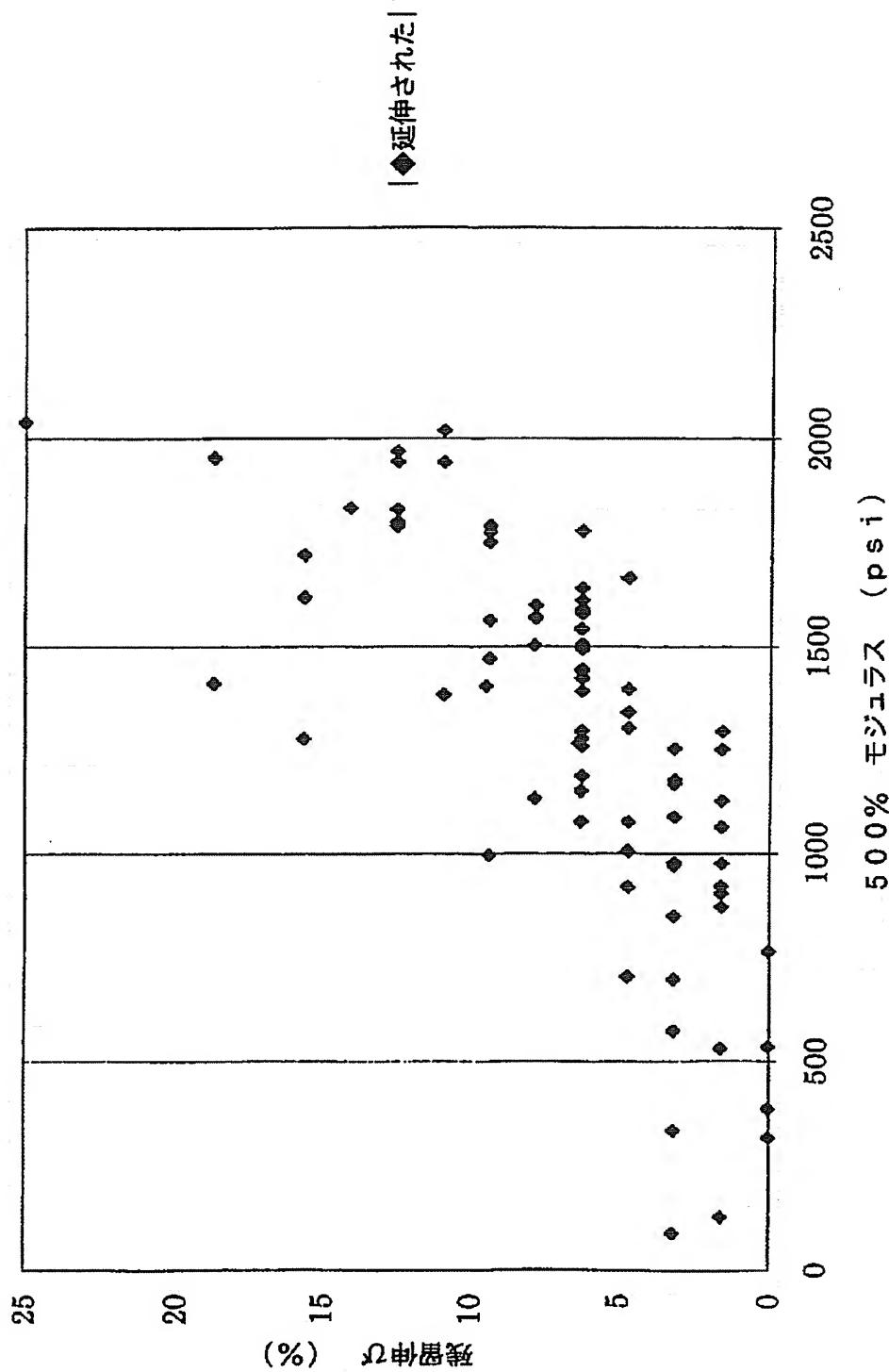
【図6】

図6：500% モジュラス 対 残留伸び



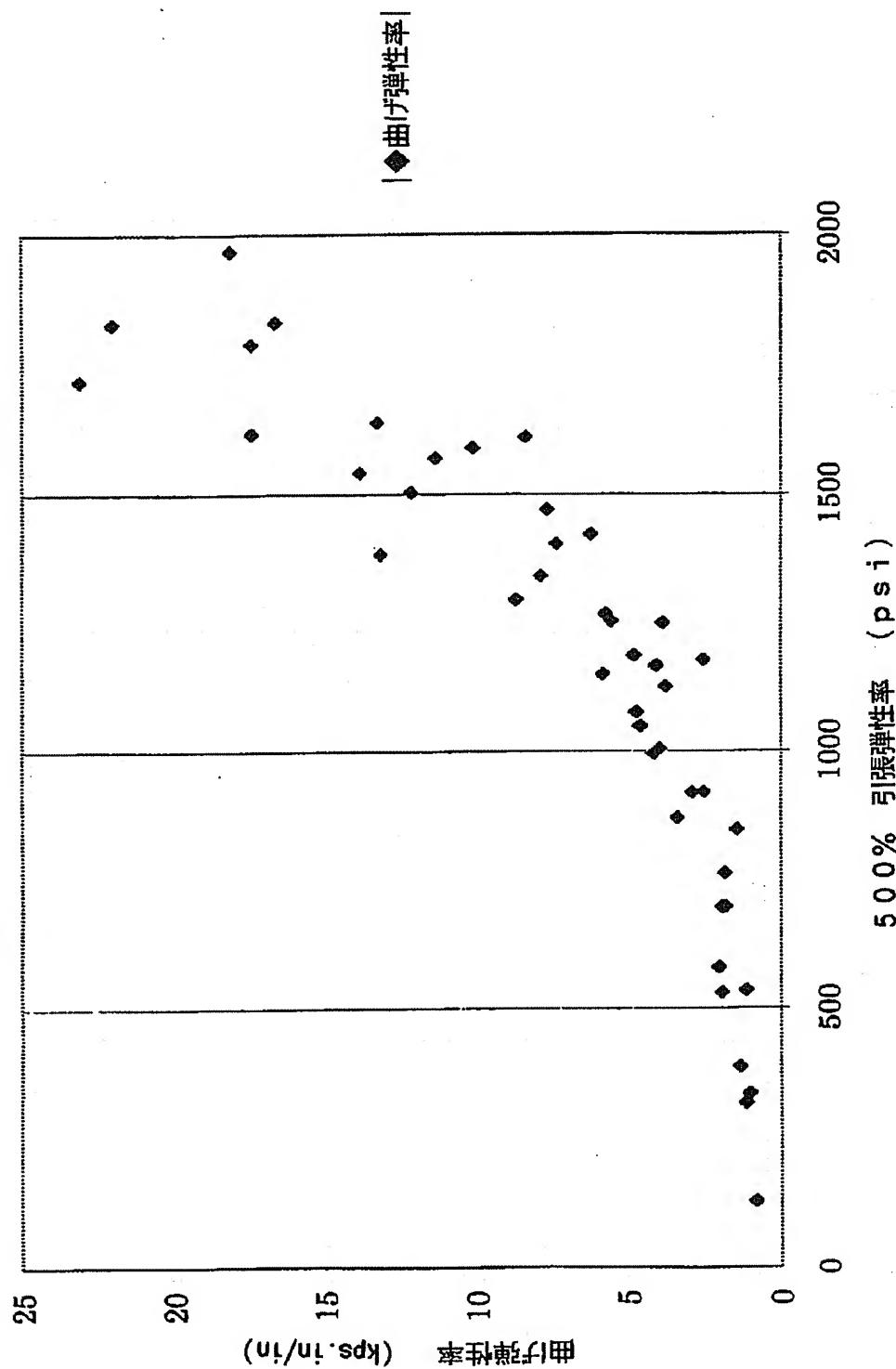
【図7】

図7：500%モジュラス対残留伸び（延伸された）



【図8】

図8：曲げ弾性率 対 500% 引張弾性率



## 【國際調查報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte  
onal Application No  
PCT/US 99/14668

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08L23/10 C08L23/16		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 99 07788 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC) 18 February 1999 (1999-02-18) the whole document	1-11
A	US 4 491 652 A (MATTHEWS DEMETREOS N ET AL) 1 January 1985 (1985-01-01) claims 1,2; tables 2-4 page 1, column 1, line 15 - line 31 page 3, column 5, line 11 - line 25 page 6, column 9, line 10-15	1-11
A	US 3 888 949 A (SHIH CHI-KAI) 10 June 1975 (1975-06-10) cited in the application abstract; claims 1-5; tables 2,5	1-11
	-/-	
<input checked="" type="checkbox"/>	Further documents are listed in the continuation of box C.	<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
* Special categories of cited documents:		
*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance		
*E* earlier document but published on or after the International filing date		
*U* document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)		
*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		
*P* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed		
*T* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention		
*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone		
*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.		
*&* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the International search	Date of mailing of the International search report	
11 October 1999	18/10/1999	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 6916 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Bergmans, K	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/US 99/14668

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 93 06169 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC) 1 April 1993 (1993-04-01) page 8, line 28 -page 9, line 30	1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inte	onal Application No
PCT/US	99/14668

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
WO 9907788	A	18-02-1999	AU	8566698 A		01-03-1999
US 4491652	A	01-01-1985	AR	228899 A		29-04-1983
			BR	8202710 A		19-04-1983
			CA	1207483 A		08-07-1986
			EP	0067525 A		22-12-1982
			JP	2031089 B		11-07-1990
			JP	58023816 A		12-02-1983
US 3888949	A	10-06-1975	NL	7408291 A		24-12-1974
WO 9306169	A	01-04-1993	CA	2118577 A		01-04-1993
			EP	0604576 A		06-07-1994
			JP	6511028 T		08-12-1994
			US	5266392 A		30-11-1993

---

フロントページの続き

(72)発明者 ラビシャンカー、ペリアガラム・エス  
アメリカ合衆国、テキサス州 77345、キ  
ングウッド、ソーリング・パイン・コート  
6006

(72)発明者 スタコウスキー、エドマンド・ジェイ・  
ザ・サード  
アメリカ合衆国、テキサス州 77084、ヒ  
ューストン、クワイエット・ブルック・ド  
ライブ 19526

F ターム(参考) 4J002 AE053 BB122 BB141 BB142  
BB151 BB171 BB172 BB191  
BB192

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成17年12月22日(2005.12.22)

【公表番号】特表2002-519497(P2002-519497A)

【公表日】平成14年7月2日(2002.7.2)

【出願番号】特願2000-558162(P2000-558162)

【国際特許分類第7版】

C 08 L 23/10

C 08 L 23/16

【F I】

C 08 L 23/10

C 08 L 23/16

【手続補正書】

【提出日】平成17年3月25日(2005.3.25)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】結晶可能ポリマー成分の連続相に分散した結晶性ポリマー成分相を含んでなるブレンド組成物であって、(a)前記結晶性ポリマー成分が $3\text{ }\mu\text{m}\times 3\text{ }\mu\text{m}\times 100\text{ }\mu\text{m}$ 未満の大きさの相で分散し、(b)前記ブレンド組成物が65重量%より多いプロピレンを含み、(c)前記ブレンドが1%より多いが40%未満である結晶性第一ポリマー成分と、残り部分の結晶可能第二ポリマー成分を含み、このような結晶度は立体規則プロピレンによるものであり、(d)第一及び第二ポリマー成分共に同様なタクチシティ(立体規則度)の立体規則プロピレンを含み、(e)前記ブレンドは650%より大きい引張伸びを有する、前記非架橋ブレンド組成物。

【請求項2】第一ポリマー成分と第二ポリマー成分との中間にある融点及び融解熱を有する追加的第二ポリマー組成物が加えられ、前記追加的第二ポリマー成分は第一及び第二ポリマー成分と同様なタクチシティの立体規則ポリプロピレンを含んでなる、請求項1記載の組成物。

【請求項3】第一ポリマー成分がアイソタクチックポリプロピレンホモポリマーか、又は、プロピレンと、C<sub>2</sub>及びC<sub>4</sub>～C<sub>20</sub>α-オレフィンからなる群から選択されるコモノマーとのコポリマーである、請求項1又は請求項2記載の組成物。

【請求項4】第一ポリマー成分がDSCによって115℃以上の融点を有し、第二ポリマー成分がDSCによって約30℃乃至約100℃の間の融点を有する、請求項1乃至3のいずれかの1請求項に記載の組成物。

【請求項5】第二ポリマー成分が6重量%乃至35重量%のエチレンを含み、75J/g未満の融解熱を有し、約2.0乃至約3.2の分子量分布を有し、溶液重合法で調製される、請求項1乃至4のいずれかの1請求項に記載の組成物。

【請求項6】プロセス油をさらに含む、請求項1乃至5のいずれかの1請求項に記載の組成物。

【請求項7】前記ブレンドのガラス転移温度が第二ポリマー成分のガラス転移温度より低い、請求項1乃至6のいずれかの1請求項に記載の組成物。

【請求項8】200%伸長からの残留伸びが0.02M+5であって、ここにおいてMはlbs/inch<sup>2</sup>で表した500%弾性率である、請求項1乃至7のいずれかの1請求項に記載の組成物。

【請求項 9】 kpsi.in/inで表して  $0.013M - 1.3$  以下の曲げ弾性率を有し、ここにおいて M は  $\text{lbs/inch}^2$  で表した 500 % 弹性率である、請求項 1 乃至 8 のいずれかの 1 請求項に記載の組成物。

【請求項 10】 前記組成物がエージング、架橋、又は延伸の一つ以上によって改質される、請求項 1 乃至 9 のいずれかの 1 請求項に記載の組成物。

【請求項 11】 請求項 10 の組成物を含んでなる製造品。